

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen,
J. N. BRÖNSTED - Kopenhagen, F. W. CLARKE - Washington,
A. CLASSEN-Aachen, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Mülheim-
Ruhr, F. A. GOOCH - New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-
Dahlem, G. VON HEVESY-Kopenhagen, K. A. HOFMANN-Berlin-Charlotten-
burg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-
Genf, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-
München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-
Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-
Cambridge, Mass. (U. S. A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-
Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W.,
K. SEUBERT-Hannover, A. STOCK-Berlin-Dahlem, A. THIEL-Marburg
(Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-
Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt,
R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**
in Göttingen in Frankfurt a. M.

Mit fünf Tafeln



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 22. Dezember 1926.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

| | Seite |
|--|-------|
| MITTASCH, A., E. KUSS und H. SCHLUETER: Dichten und Dampfdrucke von wäßrigen Ammoniaklösungen und von flüssigem Stickstofftetroxyd für das Temperaturgebiet 0° bis 60°. Mit 9 Figuren und 6 Diagrammen im Text. (7. September 1926.) | 1 |
| OTTO HEUSLER: Über das ternäre System Kupfer-Zink-Magan. Mit 8 Figuren im Text und 3 Tafeln. (30. Oktober 1926.) | 37 |
| M. SCANAVY-GRIGORIEWA: Zur Frage über den aktiven Wasserstoff. (9. August 1926.) | 55 |
| N. R. DHAR: Hydratation von Ionen und Änderung des äquivalenten Leitvermögens von Salzen bei Verdünnung. (6. August 1926.) | 57 |
| ERICH GREULICH: Über die chemischen Veränderungen des Magnetits beim Erhitzen an der Luft. Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel. (2. November 1926.) | 65 |
| FRANZ HÖLZL und H. CROTOGINO: Das System $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$. Mit 10 Figuren im Text. (1. November 1926.) | 78 |
| PETER P. BUDNIKOFF: Die Bildungsgeschwindigkeit des unlöslichen Anhydrits. Mit einer Figur im Text. (2. November 1926.) | 87 |
| WILHELM BILTZ: Über Molekular- und Atomvolumina XII. Das Volumen des Ammoniaks in einigen Ammoniakaten der Cupro-, Silber- und Aurohalogenide. Nach Versuchen von HANS HERZER. (29. Okt. 1926.) | 96 |
| N. R. DHAR: Die Erzeugung von Ionen bei chemischen Umwandlungen und der Mechanismus induzierter, photochemischer und katalytischer Reaktionen. (21. Juli 1926.) | 103 |
| H. FUNK und F. BINDER: Zur Kenntnis der Salze der Borfluorwasserstoffsäure. II. (6. November 1926.) | 121 |
| WILHELM BILTZ und ERWIN BIRK: Über zwei Formen des Kobalto- β -naphthalinsulfonates. Mit einer Figur im Text. (29. Oktober 1926.) | 125 |
| N. R. DHAR und A. C. CHATTERJI: Theorie der periodischen Fällung. (17. August 1926.) | 129 |
| W. W. STENDER: Die elektrolytische Verarbeitung von Messingabfällen in salzsaurer Lösung. Mit 6 Figuren im Text und einer Tafel. (30. Oktober 1926.) | 145 |
| KIN'ICHI SOMEYA: Die elektrometrische Titration des Bichromats mit Kaliumferrocyanid. Mit einer Figur im Text. (22. September 1926.) | 158 |

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- HEINR. REMY und HANS FINNERN: Über die bei chemischen Reaktionen auftretenden Nebel IV. Absorption chemischer Nebel durch Flüssigkeiten und durch feste Stoffe. (23. Oktober 1926.)
- R. WEGSCHEIDER: Über unabhängige Bestandteile und univariante Systeme. (11. November 1926.)
- KIN'ICHI SOMEYA: Die Anwendung von flüssigem Amalgam in der Volumetrischen Analyse VII. (18. November 1926.)
- A. HANTZSCH: Solvation und Komplexbildung als Ursache des Farbenwechsels der Kobaltohaloide. (19. November 1926.)
- A. HANTZSCH u. H. CARLSOHN: Über echte und Pseudo-Haloidsalze. (19. Nov. 1926.)
- A. GUTBIER u. H. BRINTZINGER: Verhalten von Wasserglaslösung bei der Schnelldialyse. (19. November 1926.)
- J. E. VERSCHAFFELT u. F. DE BLOCK: Oberflächenspannung und Verdampfungswärme. (19. November 1926.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlages.)

Dichten und Dampfdrucke von wäßrigen Ammoniaklösungen und von flüssigem Stickstofftetroxyd für das Temperaturgebiet 0° bis 60°.

Von A. MITTASCH, E. KUSS und H. SCHLUETER.

Mit 9 Figuren und 6 Diagrammen im Text.

Im Jahre 1923 war eine Konferenz nach Bern einberufen worden mit der Aufgabe, die Sicherheitsvorschriften des „Internationalen Übereinkommens über den Eisenbahngüterverkehr“ nachzuprüfen und entsprechend den neuesten Erfahrungen zu berichtigen und zu erweitern. Im Verlauf der sich an die Konferenz anschließenden Beratungen des Sachverständigen-Ausschusses waren Zweifel an der Richtigkeit der von MOLLIER für wäßriges Ammoniak gefundenen Dampfdruckwerte geäußert worden. Dies gab Veranlassung, in unserem Werke eine Nachprüfung der Werte vorzunehmen. Hierbei wurden die Versuche, die sich anfangs nur auf wäßrige Ammoniaklösungen erstreckt hatten, weiterhin auf flüssiges Stickstofftetroxyd ausgedehnt, für dessen Dichten gleichfalls nur wenige und z. T. einander widersprechende Bestimmungen vorlagen.

I. Allgemeiner Teil.

Bisher wurden im allgemeinen Dichten und Dampfdrucke in getrennten Operationen bestimmt. Aus Gründen der besseren gegenseitigen Kontrolle und der Zeitersparnis bildeten wir die angewandte Methode so aus, daß mit derselben Apparatur gleichzeitig Dampfdrucke und Dichten gemessen werden konnten.

Grundsätzlich standen uns zwei Wege offen, die Benutzung des Aräometers oder des Pyknometers.

Wollte man die Dichten mit dem Aräometer bestimmen, so ergaben sich jedoch erhebliche experimentelle Schwierigkeiten: Um eine ausreichende Genauigkeit über das ganze Temperaturgebiet zu erzielen, müßte der Schwimmkörper sehr groß und überaus langhalsig, das äußere Gefäß mit der Lösung wegen der starken Veränderlichkeit der Eintauchtiefe sehr weit und hoch gebaut werden.

Die freie Beweglichkeit des Schwimmkörperhalses würde eine bedeutende Weite auch des Oberteils des Außengefäßes verlangen; im Interesse der Genauigkeit aber mußte dessen Volum möglichst klein gehalten werden, um bei höherer Temperatur eine beträchtliche Verarmung der Lösung an NH_3 zu vermeiden. Da man außerdem mit einem maximalen Dampfdruck von reichlich 10 Atm. rechnen muß, würde die Weite der Gefäße aus Sicherheitsgründen starkwandiges Material erforderlich machen, wodurch die Wärmeübertragung erheblich verschlechtert würde.

Anders bei der Bestimmung der Dichten mit dem Pyknometer. Die Meßcapillare läßt sich bequem so eng wählen, daß man bei etwa 35 cm^3 Gesamtvolum eine Meßgenauigkeit der Dichten auf etwa 1 bis 2 Einheiten der vierten Dezimalstelle erreichen kann. Der Dampfraum wird dabei so klein, daß wesentliche Konzentrationsänderungen ausgeschlossen sind; Bruchfestigkeit und Wärmeleitung werden ebenfalls günstiger.

Aus ähnlichen Erwägungen hat s. Zt. auch R. KNIETSCH¹⁾ bei der Bestimmung der Dichten von flüssigem Chlor dem Pyknometer den Vorzug gegeben.

A. Meßapparate.

1. Tensionspyknometer.

Es wurden zwei verschiedene Formen benutzt:

a) Gefäß mit Hg-Manometer (Fig. 1).

Das zur Aufnahme der Lösung bestimmte Gefäß *A* von etwa 35 cm^3 Inhalt verjüngt sich nach oben in eine Capillarpipette *P* von $0,9 \text{ cm}^3$ Inhalt und etwa 16 cm Länge, an die sich ein geeichtes, in $n \cdot 0,1 \text{ cm}^3$ eingeteiltes Halsrohr *H* zur Einfüllung der Lösung anschließt. Nach unten setzt sich *A* fort in 3 Kugeln a_1 , a_2 und a_3 mit sorgfältig bestimmtem Volum von je etwa $0,5 \text{ cm}^3$ und anschließend in eine kurze, wagerechte Capillare von rund 1,5 mm lichtem Durchmesser, die sich nach oben hin in 2 Steigcapillaren verzweigt. Die rechte Capillare K_1 , die oben durch Hahn 1 abschließbar ist, ist z. T. mit Hg gefüllt und dient in Form eines Differentialmanometers zur Druckmessung. Die linke Capillare K_2 trägt über einem Hahn 2 eine kleine Pipette *B* zur Aufnahme eines Hg-Vorrats zu dem Zweck, das Pyknometervolum über die 3 Zusatzkugeln zu variieren. Über der Pipette befindet sich ein Schwanzhahn 3 zur eventuellen Entfernung der Luft in *B*, sowie ein T-Stück, dessen seitliches Rohr

¹⁾ *Ann. Chem.* 259 (1890), 100.

zum Abschlußhahn 1 der Manometercapillare K_1 führt. Der ganze Apparat wird schließlich durch Hahn 4 am oberen Ende des T-Stücks abgeschlossen.

Die gewählten Volumina, für $A = 35 \text{ cm}^3$ und für a_1, a_2 und $a_3 =$ je etwa $0,5 \text{ cm}^3$, ergeben sich aus der erstrebenswerten Genauigkeit der vierten Dezimalstelle und der Verwendung der 1 cm^3 -Capillarpipetten P mit einem Ablesefehler von weniger als $0,003 \text{ cm}^3$, sowie aus der etwa zu erwartenden Gesamtausdehnung der Lösungen für das ganze Temperaturgebiet.

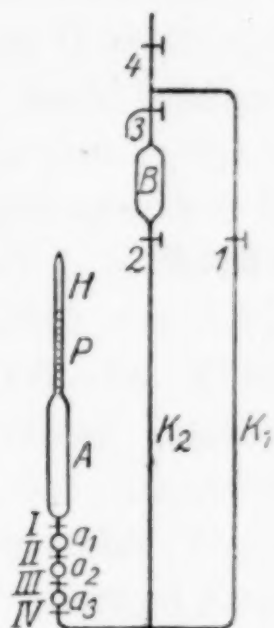


Fig. 1.

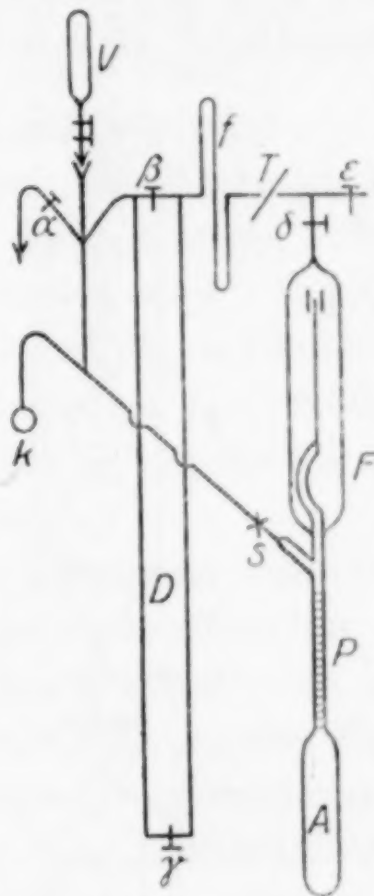


Fig. 2.

b) Gefäß mit Glasfedermanometer (Fig. 2).

Dieser Apparat besteht aus dem Pyknometerkörper A , der Capillarpipette P und dem Glasfedermanometer F nach SCHEFFER und TREUB¹⁾, einem dünnwandigen, halbmondförmigen, gläsernen Hohlkörper mit langer Zeigerspitze, der in einem druckfesten Glaszylinder mit Abschlußhahn eingeschlossen ist. Zwei parallele Marken auf der vorderen und eine auf der hinteren Wandung kennzeichnen die Nullage. Die Glasfeder dient lediglich als Nullinstrument. Sie kann nur Druckunterschiede von 100 bis 200 mm Hg ohne Zerkümmerung aushalten, als Nullinstrument aber nach SCHEFFER und TREUB für mehr als 100 Atm. Absolutdruck gebraucht werden; die

¹⁾ Z. phys. Chem. 81 (1913), 308 ff.

Meßgenauigkeit unseres Instruments betrug bei Ablesung mit bloßem Auge 1 mm Hg. Zum Unterschiede von der Form *a* (Fig. 1) wurde hier das Gefäß nur etwa 14 cm³ groß gemacht; es hatte also nur 40% des Volums der anderen Apparate, wodurch — zwar auf Kosten der Meßgenauigkeit — erzielt wurde, daß die Ausdehnungscapillare *P* für das gesamte Temperaturintervall von 0° bis 60° ausreichte. Der Dampfraum war etwas größer als dort und zwar um rund 2 cm³; wie die Rechnung zeigt, würde selbst bei Nichtberücksichtigung dieses Volums der maximale Fehler 50%iger Lösungen bei 60° nur eine Konzentrationsänderung von 0,1% ergeben, was für den Dampfdruck 40 mm Hg von gesamt 7800 mm Hg bedeutet.

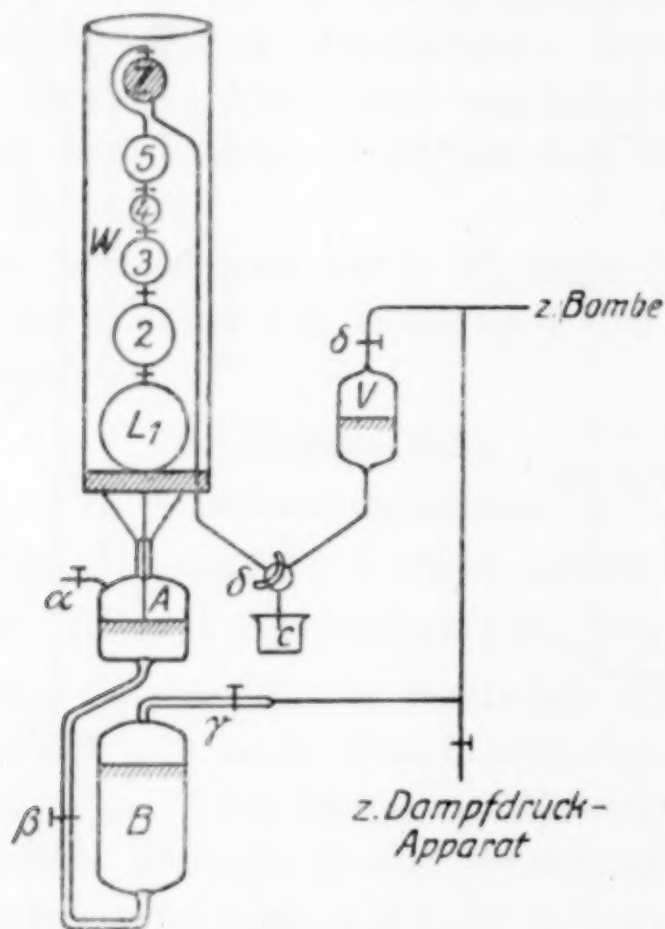


Fig. 3.

2. Manometer (Fig. 3).

Zur Druckmessung wurden zwei Manometer gebraucht, für die Drucke bis rund 3 Atm. absolut ein gewöhnliches offenes, fast 2 m langes Hg-Manometer, für die höheren Drucke bis 10 Atm. ein von uns konstruiertes Kompressionsmanometer.

Beschreibung des Kompressionsmanometers.

Im Prinzip ist dieses Kompressionsmanometer eine Art MacLeod für hohe Drucke. Aus Gründen der Genauigkeit wurde einerseits das Anfangsvolumen 80 cm³ groß gewählt und andererseits aber

durch Capillaren so unterteilt, daß beim Stand des Quecksilbers in diesen, das Gasvolumen auf $0,003 \text{ cm}^3$ genau abgelesen werden konnte. Man bestimmt also mit dieser Genauigkeit das jeweilige Volumen und errechnet aus ihm und dem bekannten Anfangsdruck (bei uns Atmosphärendruck) nach dem Gasgesetz die vorhandenen Drucke. Die Fehlerrechnung ergibt folgendes: Unter der Annahme einer bei der Gasfüllung des Kompressionsmanometers bestehenden Temperaturunsicherheit von $0,1^\circ$ auf 293° absolut und einer Druckunsicherheit von $0,2 \text{ mm Hg}$ auf 760 mm Hg , sowie einer bei der Messung eines Druckes von 10 Atm. vorhandenen Volumunsicherheit von $0,003 \text{ cm}^3$ auf $8,15 \text{ cm}^3$, beträgt der maximale Fehler $\pm 5 \text{ mm Hg}$ auf einen Gesamtdruck von $7600 \text{ mm Hg} = 0,066\%$.

Unser Manometer besteht aus dem Luftbehälter L von $81,495 \text{ cm}^3$ bei 18° in Gestalt einer Reihe von fünf, von Marke zu Marke dem Volumen nach bekannten Kugeln, die durch 4 kurze, 10fach geteilte Capillaren von je $0,1 \text{ cm}^3$ Inhalt verbunden sind. Die Größen der Kugeln betragen bei 18° : $L_1 = 52,744 \text{ cm}^3$, $L_2 = 16,058 \text{ cm}^3$, $L_3 = 4,140 \text{ cm}^3$, $L_4 = 2,185 \text{ cm}^3$ und die Restkugel $L_5 = 6,368 \text{ cm}^3$, was Meßbereichen von 1 bis 2,8, von 2,8 bis 6,4, von 6,4 bis 9,5 und von 9,5 bis 11,5 Atm. Absolutdruck entspricht.

Mit einer solchen Einrichtung allein kann man nur Drucke messen, bei denen das Hg im Kompressionsbehälter L in den Capillaren steht. Um aber jeden Druck bestimmen zu können, ist über der obersten Kugel L_5 mittels eines Syphons eine Zusatzvolumenkugel Z von etwa 20 cm^3 angebracht, die normalerweise bis zu einer Nullmarke mit Hg gefüllt ist. Der Luftbehälter L taucht zum Einstellen des Anfangsdrucks mit einem unteren capillaren Rohransatz in ein geschlossenes Hg-Gefäß A , das einen seitlichen Hahn α zur Verbindung mit der Atmosphäre besitzt, und an dem unten ein gebogenes weites Rohr mit Hahn β zu einem zweiten senkrecht unter A stehenden größeren Hg-Gefäß B mit Hahn γ führt. Die weiteren Vorrichtungen, das Gefäß V mit Hahn ϵ und der Göckel-3-Weg-Hahn δ , dienen dazu, das in Z befindliche Hg vor jeder neuen Messung auf die Nullmarke oberhalb Z einzustellen bzw. Hg aus Z nach dem Wägegias C abzulassen. Über die Hähne γ , δ und ϵ steht der Apparat 1. mit dem Tensionspyknometer, 2. mit einer Wasserstrahlpumpe und 3. mit einer N_2 -Bombe in Verbindung; zur Konstanthaltung der Temperatur befinden sich Behälter L und Zusatzkugel Z mit einem guten Thermometer in einem Wassermantel W , in dem das Wasser durch Luftblasen dauernd gerührt wird.

Füllung des Kompressionsmanometers.

Durch Druck (bei offenem ϵ) wird über Hahn δ , der V und Z kommunizieren läßt, Hg bis zur Marke oberhalb Z hinaufgedrückt und δ dann geschlossen. Das Hg in A wird bei entsprechender Hahnstellung von α , β und γ so weit gesenkt, bis das untere Ende von L frei ist, und β danach geschlossen. L wird mit Hilfe von α evakuiert, im Vakuum getrocknet und mit sorgfältig getrocknetem Wasserstoff mehrmals ausgespült. Bei geöffnetem α wird jetzt sehr langsam Hg aus B nach A gedrückt. Das Volumen des so abgesperrten Gases ist dann $V_0 = \frac{P_A \cdot V_A}{P_0(1 + \alpha t)}$; $P_0 = 760$ mm Hg, V_A bedeutet das wahre Volum von L bei der im Wasserbad gemessenen Temperatur T_A und P_A den reduzierten Barometerstand.

Messung mit dem Kompressionsmanometer.

B wird über γ mit dem Tensionspyknometer in Verbindung gebracht und der Druck von der Bombe aus so eingestellt, daß das Pyknometer etwa auf 0¹⁾ einsteht. Hahn β wird dann vorsichtig geöffnet, wobei das Hg aus B in L emporsteigt. Erreicht der Hg-Stand bei gleichzeitiger Nullpunkteinstellung des Pyknometers zufällig die Teilung einer capillaren Einschnürung zwischen zwei Kugeln von L , so kann das Volumen direkt abgelesen und daraus der entsprechende Druck berechnet werden. Erreicht es dagegen einen solchen Teilstrich nicht, so wird Hg aus Z in das Wägegefäß C abgelassen, bis das in L emporsteigende Hg in einer Capillare steht. Das Gewicht des Hg in C ergibt ein Zusatzvolum, das bei einer Wägung auf 0,01 g auf 0,001 cm³ genau ist; die Genauigkeit der Volumbestimmung von L wird also durch diese Maßnahme nicht verschlechtert. Gemessen wird schließlich der Hg-Druck, der sich aus der Differenz der Hg-Stände in B und L ergibt und der, zu dem aus dem Gasgesetz berechneten Druck, p' ,²⁾ addiert, den gesuchten Druck p darstellt.

Ein Vergleich der Druckmessung mit dem langen Hg-Manometer und dem Kompressionsmanometer ist bei den Messungen an Ammoniakwasser in Beispiel 2 und 3 gegeben: Infolge des Temperaturunterschiedes von 0,25° ist bei 3 der Dampfdruck höher. Aus der Konzentrationskurve im p - t -Diagramm ergeben sich etwa 100 mm

¹⁾ D. h. der Druck im Pyknometer und der Bombendruck halten sich das Gleichgewicht.

²⁾ Vergl. S. 18.

Hg/1°, also für 0,25° rund 25 mm Hg. Gemessen wurde als Differenz $d_p = 24$ mm Hg.

Die Differenz beträgt also 1 mm Hg auf 2850 mm Hg, also rund 0,04‰.

3. Thermostat und Aufbau der Meßapparate.

Als Wärmebad für die Tensionspyknometer verwandten wir einen großen Thermostaten von 250 Ltr. Wasserinhalt mit kräftiger Rührvorrichtung und einer senkrechten Schauseibe von 35 · 50 cm. Während der Messungen wurden Temperaturdifferenzen von mehr als $\frac{1}{10}^\circ$ nicht zugelassen.

Über dem Thermostaten, nahe dem Schauglas, lief ein Verteilungsrohr mit Anschlüssen 1. für die Pyknometer, 2. zur Wasserstrahlpumpe, 3. zur Entlüftung, 4. zu den Manometern und 5. zur Stickstoffbombe. Die Meßapparate wurden so an das Verteilungsrohr angeschmolzen, daß alle Hähne über den Steigcapillaren K_1 und K_2 sich etwa 8 cm über der Badoberfläche befanden. Alle bei den Messungen unter Druck stehenden Hähne wurden mit kräftigem Draht zur Verhinderung des Undichtwerdens angebunden.

B. Grundsätzliches zur Messung.

1. Methode der Messungen.

Das gut gerührte Wärmebad wird auf die gewünschte Temperatur gebracht, zum Ausgleich örtlicher Differenzen und zur Einstellung des Dampfdruckgleichgewichts $\frac{1}{4}$ Stunde gewartet, am Manometer der ungefähr zu erwartende Gegendruck mit Hilfe der N_2 -Bombe eingestellt, die Marke an der Ausdehnungskapillare abgelesen, der Gegendruck genau einreguliert und dabei Drucke und Temperaturen gemessen.

Bei den Tensionspyknometern mit Hg im besonderen wird der Hahn am Manometerschenkel vorsichtig geöffnet und der Druck so lange verändert, bis die Grenzfläche des Hg gegen die Lösung auf einer der 4 Fußmarken I, II, III oder IV der Zusatzkugeln a_1 , a_2 oder a_3 einsteht und der obere Meniscus auf der Teilung der Halspipette P abzulesen ist. Falls nötig, wird auch Hg aus der Vorratspipette B durch K_2 zugegeben oder nach Bedarf zurückgesaugt. Zur Messung wird die Hals- und die Fußmarke für die Volumenbestimmung und gleich darauf für den Druck Manometerstand, Barometer, die Hg-Differenz im Pyknometer zwischen Fußmarke und Manometercapillare K_1 , h , sowie endlich die Höhe der NH_3 -Säule n' abgelesen. Das wagerechte Anvisieren der Hg-Kuppen der Pyknometer geschieht sehr bequem mit einem senkrecht auf der Schau-

scheibe des Thermostaten gleitenden rechten Winkel und die Ablesung der Entfernungen mit einem mm-Maßstab, so daß sich die Benutzung eines Kathetometers erübrigt.

2. Berechnung von Dichte und Dampfdruck.

a) Dichterechnung.

Als Korrekturen der abgelesenen Werte wurden berücksichtigt:

1. Der Fehler der Skalenteilung, Korr. I, auf dem Pyknometerhals P bei 18° : ($\text{Korr. I} = \frac{v \cdot d_v}{V_P}$; d_v ist der gesamte Fehler des Volums $P = 0,9 \text{ cm}^3$, v das abgelesene Volum) und

2. die Volumänderung bei t° durch die Ausdehnung des Glases, korr. II: ($\text{Korr. II} = \frac{v \cdot d_t}{40000}$, wobei $d_t = t^\circ - 18^\circ$ ist.) Der Druckeinfluß auf den Rauminhalt der Gefäße erwies sich als praktisch gleich Null.

3. Alle Wägungen wurden auf den leeren Raum reduziert, korr. III: ($\text{Korr. III} = \frac{m \cdot \lambda}{\sigma}$. — Auftrieb der Gewichte in Luft): der entgegengesetzte Einfluß des Gefäßauftriebs blieb unberücksichtigt, da alle Wägungen Differenzwägungen sind und dieser Einfluß stets mit demselben Betrage eingeht. — Es bedeuten hierin m das scheinbare Gewicht in Luft, λ die Dichte der Luft (im Mittel = 0,0012) und σ die der Gewichte (Messing = 8,4.) Diese Korrektur wird von m abgezogen, entsprechend der Formel $G = m \left(1 - \frac{\lambda}{\sigma}\right)$, worin G das wahre Gewicht darstellt.

4. Der Nullpunkt der in $1/10^\circ$ geteilten Thermometer wurde nachgeprüft.

Für die N_2O_4 -Dichterechnung ergab sich im besonderen noch folgendes:

5. Von der eingewogenen Stickstofftetroxydmenge mußte jeweils der Anteil in der Gasphase abgezogen werden. Dazu war erforderlich die Kenntnis der Dampfdichte, aus der durch Multiplikation mit dem Dampfvolumen das Dampfgewicht zu errechnen war.

Die mittlere Dampfdichte des teilweise dissoziierten N_2O_4 wurde berechnet aus dem Zerfallsgrad α^1) über das mittlere (scheinbare) Molekulargewicht.

$$\overline{M} = \frac{M}{1 + \alpha}; \quad M = 92,02 (\text{N}_2\text{O}_4)$$

¹⁾ Nach SCHEFFER und TREUB, Z. phys. Chem. 81 (1913), 320.

Die Dampfdichte ist $d = \frac{M \cdot p}{RT}$ ¹⁾, wobei p der Dampfdruck des Substanzgemisches bei der Temperatur T , und R die Gaskonstante ist. Deren Zahlenwert ist hier: $R = 62370 \frac{\text{cm}^3 \cdot \text{mm Hg}}{\text{Celsiusgrad}}$.

Tabelle.

| t | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 60° | |
|----------------|---------|---------|---------|----------------------|---------|---------|---------|-------|
| α | 11 | 13 | 15 | 18 | 20 | 23 | 27 | % |
| \overline{M} | 82,9 | 81,35 | 80,0 | 78,0 | 76,7 | 74,75 | 72,4 | |
| p | 290 | 470 | 745 | 1140 | 1770 | 2660 | 4360 | mm Hg |
| d | 0,00141 | 0,00217 | 0,00326 | 0,00470 ₅ | 0,00695 | 0,00987 | 0,01520 | |

Zur Berechnung des Gewichts des dampfförmig vorhandenen N_2O_4 wurde aus den oben erhaltenen 7 Werten für die Dampfdichte die d, t -Kurve gezeichnet und daraus die Dampfdichte für die Versuchstemperaturen entnommen; Multiplikation mit dem Volumen in der Glasfeder und im oberen Teil von P über dem Meniscus des Kondensats, v_M , ergab das Gewicht des Dampfes. $g = d \cdot v_M$

Beispiel 1 (für wäßrige NH_3 -Lösung).

| Konz. % NH_3 | Thermo- stat- Temp. t° | Vol. d. Pykn.-Körpers A | | | Halsvolum von P | | | |
|-----------------------------|--|---------------------------|-------------|-------------------------------|---------------------|------------|-------------|---|
| | | b. 18° $V_A/18^\circ$ | Korr. II | b. t° V_A/t° | Unkorr. Vol./18° | Korr. I | Korr. II | Wahres Vol. bei t° V_P/t° |
| 29,9 | 49,0 | 35,803 | 0,028 | 35,831 | 0,730 | +0,003 | 0,0005 | 0,7335 |

| Vol. d. Zus.-Kugeln | | Gesamt- Volum bei t° V_t | Lösungsgewicht | | | Dichte $D_t = \frac{G}{V_t}$ D_t |
|---------------------------|--------------------------------|--|----------------|--------------|-------------|--|
| bei 18° $V_a/18^\circ$ | bei t° V_a/t° | | unred. G' | Korr. III | red. G | |
| 0,4735 | 0,474 | 37,039 | 32,3056 | 0,0046 | 32,3010 | 0,8721 |

Beispiel 1 a (für flüssiges N_2O_4).

| Pykn. | Thermo- stat- temp. t° | Vol. d. Pykn.-Körpers A | | | Halsvolum von P | | | | Gesamt- Volum bei t° V/t° | Ges.- gew. an N_2O_4 G' |
|-------|--|------------------------------------|-------------|---|---------------------|------------|-------------|--|--|--|
| | | Volum bei 18° $V_A/18^\circ$ | Korr. II | Volum bei t° V_A/t° | Unkorr. Vol./18° | Korr. I | Korr. II | Wahres Vol./ t° V_P/t° | | |
| b | 22,4 | 14,0620 | +0,0015 | 14,0635 | 0,155 | +0,004 | — | 0,159 | 14,2225 | 20,5026 |

| im Hals | in der Feder | Dampfvolumen v_M/t° | | Gesamt- vol. bei t° v_M/t° | Dampfgewicht g | | Gewicht des flüss. N_2O_4 $G = G' - g$ | Dichte des flüssigen N_2O_4 $D/t^\circ = \frac{G}{V/t^\circ}$ |
|------------|-----------------|-----------------------------|------------|--|--------------------------------------|--|---|---|
| | | Gesamt- volum bei 18° | Korr. I | | Dampf- dichte b. t° d | Dampf- gewicht $g = d \cdot v_M/t^\circ$ | | |
| 0,762 | 3,381 | 4,143 | — | 4,143 | 0,00357 | 0,0148 | 20,4878 | 1,4405 |

¹⁾ Ableitung der Formel: $p \cdot v = n R \cdot T$, $n = \frac{m}{M}$, wobei m das Gewicht in g bedeutet. $p \cdot v = \frac{m}{M} \cdot R \cdot T$ oder $\frac{M \cdot p}{R \cdot T} = \frac{m}{v} = d$

b) Dampfdruckrechnung.

Alle Druckmessungen am Barometer, offenen Hg-Manometer, Kompressionsmanometer und Pyknometer-Differential wurden auf 0° reduziert. Diese Korrekturen wurden einer von uns angefertigten graphischen Tabelle mit 2 Eingängen nach MEHMKE entnommen, K_I .¹⁾

Die Umrechnung der Drucke auf Normalschwere von 45° n. Br. wurde nicht ausgeführt, da die Änderung auf 1 Atm. nur etwa + 0,3 mm Hg beträgt und die Meßfehler nicht übersteigt, K_{II} .

Noch geringer ist der Betrag der Reduktion auf Meereshöhe (er ist auf 100 m Ortshöhe und 1 Atm. nur: - 0,015 mm Hg), sowie endlich der Einfluß der Kompressibilität des Hg durch das Eigengewicht der Säule, der erst bei etwa 670 Atm. einen Fehler von einem ganzen mm Hg ausmacht. (Kompressibilitätskoeffizient β Hg = $3,92 \cdot 10^{-6}$.)²⁾

Bei den Messungen an wäßrigen Ammoniaklösungen kommt außerdem in Betracht der Druck, den die Flüssigkeitssäule auf das Hg-Differential im Pyknometer ausübt; er wurde auf mm Hg umgerechnet und abgezogen, n_0 .

Beispiel 2: Druckmessung mit Hg-Manometer.

| % Konz. NH ₃ | Thermo- stat- temp. <i>t</i> ^o | Hg-Diff. bei <i>t</i> ^o <i>h_t</i> | Pyknometer | | | | | Hg-Manometer | | | | Barometer Hg Stand auf 0° red. <i>b</i> ₀ | NH ₃ - Dampfdruck <i>b</i> ₀ + <i>h</i> ₀ + <i>m</i> ₀ + <i>n</i> ₀ <i>p</i> NH ₃ |
|----------------------------|--|---|----------------------------------|---|---|---|---|--|--|----------------------------------|--|---|--|
| | | | Korr. I <i>K</i> _I | Hg-Diff. bei 0° <i>h</i> ₀ | NH ₃ - Säule in mm <i>n</i> ' | NH ₃ - Dichte <i>D_t</i> | <i>n</i> ' in mm Hg <i>n</i> ₀ | mm Hg bei <i>t</i> ^o <i>m_t</i> | Luft- Temp. <i>t_t</i> | Korr. I <i>K</i> _I | mm Hg bei 0° <i>m</i> ₀ | | |
| 49,05 | 30,55 | 305 | - 2 | 303 | - 177 | 0,822 | - 11 | 1820 | 23,9° | - 7 | 1813 | 749 | 2854 mm Hg |

Beispiel 3: Druckmessung mit Kompressionsmanometer.

| Konz. % NH ₃ | Thermos- Temp. t^0 | Pyknometer siehe Beispiel 2 | | | | | |
|-------------------------------|----------------------------|--------------------------------|-------|-------|------|-------|-------|
| | | h_t | K_I | h_0 | n' | D_t | n_0 |
| 49,05 | 30,8 | 306 | -2 | 304 | -179 | 0,822 | -11 |

| Kompressionsmanometer | | | | | | | | | | | | | Gemessener Gesamt- dampfdruck $p' + \pi_0 + h_0$ + n_0 p_{NH_3} |
|--------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|------------------------------|---|--|--------|---|--------|---|---------------------------------|---|
| mit Hg gefüllt bis L_2 | Capill.-marke über L_2 M_3 | Gew. des ab- gelass. Hg in g Q | Temp. des Wasser- mantels t_w | Hg-Diff. b. t^0 zwischen Bu. L_2 π_t | Luft- temperatur t_t | Hg-Diff. bei 0^0 zwischen Bu. L_2 π_0 | Kugelvolum von L bis Marke M_3 b. 18^0 b. t_w $V_1/18^0$ V_1/t_w | | Zusatzvolum aus Q berechnet b. 18^0 b. t_w $V_2/18^0$ V_2/t_w | | Gesamtvolum $V_1/t_w + V_2/t_w$ V/t_w | Kompress.- Druck p'^3) | |
| L_2 | 0,55 | 229,84 | 23,— ⁰ | 541 | 23,2 ⁰ | 539 | 12,693 | 12,695 | 16,973 | 16,975 | 29,670 | 2046 | 2878 mm Hg |

¹⁾ Vgl. TRAUTZ, Prakt. Einführung in die Allgem. Chem. S. 108.

²⁾ Vgl. JELLINEK, Lehrb. d. Phys. Chem. I, S. 494. — ³⁾ Vgl. S. 18. $C = 204,99$.

Bei den Messungen mit dem Glasfedermanometer fallen die Spalten unter „Pyknometer“ fort, da diese sich auf das Hg-Differential beziehen.

Beispiel 2a (Hg-Manometer).

| Pykn. | Thermo- stat- Temp. t^0 | mm Hg bei t^0 m_t | Hg-Manometer Luft- temp. t_l | Korr. K_1 | mm Hg bei 0^0 m_0 | Barometer Hg-Stand auf 0^0 red. b_0 | N ₂ O ₄ -Dampf- druck $p = b_0 + m_0$ p |
|----------|------------------------------------|-----------------------------|---|----------------|-----------------------------|--|--|
| <i>b</i> | 29,95° | + 383 | 24,4° | — 1,5 | 381,5 | 750.— | 1131,5 mm Hg |

Beispiel 3a: (Kompressionsmanometer). ¹⁾

| Pykn. | Thermo- stat- temp. t^0 | mit Hg gefüllt bis | Kapillar- marke über L_2 M_3 | Gewicht des abge- lass. Hg Q | Temp. d. Wasser- mantels t_w | Hg-Diff. bei t^0 zw. B u. L_2 π_t | Luft- tempe- ratur t_l |
|----------|------------------------------------|--------------------------|---|---|---|--|-----------------------------------|
| <i>b</i> | 55,4° | L_2 | 0,57 | 129,67 | 23,5° | 536 | 23,5° |

| Hg-Diff. bei 0^0 zw. B u. L_2 π_0 | Kugelv. v. L bis Marke M_3 bei 18^0 V_L | Zusatzvol. aus Q ber. bei 18^0 V_Z | Gesamtvol. von L u. Z bei 18^0 V_{LZ} | Gesamtvol. von L u. Z bei t_w V/t_w | Kompr.- Druck p' | N ₂ O ₄ - Dampfdruck $p = p' + \pi_0$ p |
|--|---|---|--|--|--------------------------|--|
| 534 | 12,713 | 9,577 | 22,290 | 22,293 | 2727 | 3261 mm Hg |

II. Spezieller Teil.

A. Ammoniaklösungen.

Die Dampfdrucke von wäßrigen Ammoniaklösungen sind in einer Arbeit von H. MOLLIER²⁾ systematisch gemessen worden (Temperaturen von 20—60°, teilweise bis 150°; Ammoniakgehalt von 5—50%).

Bezüglich der Dichten finden sich in der Literatur zerstreute Angaben; es fehlen jedoch trotz zahlreicher Arbeiten auf diesem Gebiete systematische Untersuchungen, namentlich der konzentrierteren Lösungen über 30% und bei höheren Temperaturen. Die von einigen Autoren angegebenen Temperaturkoeffizienten sind in ihrer Geltung eng begrenzt und zur Extrapolation ungeeignet.

¹⁾ Vgl. S. 18. $C = 204,99$.

²⁾ Forsch.-Arb. Ing. 1909; H. 63/64, S. 85 ff.

1. Vorbereitende Operationen.

a) Darstellung der Ammoniaklösungen (Fig. 4).

Bombenammoniak wurde durch Fraktionierung gereinigt und in der berechneten Menge luftfreien Wassers gelöst.

Als Vorratsgefäß für jede der 4 Ammoniaklösungen benutzten wir starkwandige Glaszylinder *V* mit je 2 hintereinander geschalteten Capillarhähnen und einem Normalschliff zum Anschluß an die Apparatur, die zur Herstellung bzw. zur Abfüllung der fertigen Lösung diente. Der übrige Teil der zur Darstellung der wäßrigen Lösungen verwendeten Apparatur bestand aus der Ammoniakbombe *A*, einem U-Rohr *B* mit 2 Hähnen, einem Manometer *M*, einer Wasserstrahlpumpe und einer gewöhnlichen Tafelwage.

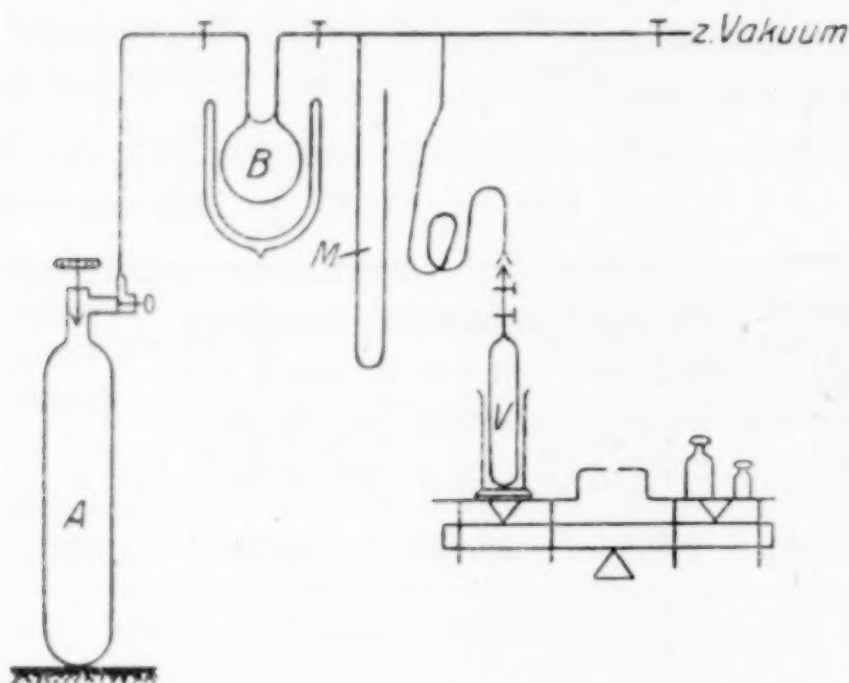


Fig. 4.

Die Arbeitsweise war folgende:

Das luftleer gewogene Vorratsgefäß *V* wurde mit der berechneten Menge destillierten Wassers beschickt, zur Entlüftung mit einer Hochvakuumpumpe verbunden, wieder gewogen und mittels Druckschlauch und Schliff an dem Darstellungapparat befestigt. Durch wiederholtes Evakuieren und Füllen des Apparates mit NH_3 , das der Bombe *A* entnommen wurde, spülten wir die Apparatur bis zu dem äußeren Abschlußhahn von *V* aus. Nunmehr wurde *B* auf -40° (Aceton + feste CO_2) gekühlt, NH_3 also kondensiert und hierbei der Gasstrom so geregelt, daß bei *M* stets etwa Atmosphärendruck herrschte. In $\frac{1}{2}$ Stunde befanden sich etwa 100 g flüssiges NH_3 im U-Rohr. Darauf wurde der Hahn zur Bombe geschlossen, durch Absiedenlassen von etwa $\frac{1}{4}$ des Kondensats unter

Entfernung der Dämpfe mit der Wasserstrahlpumpe eventuell Leichtflüchtiges abgetrennt und die Mittelfraktion zur Herstellung der Lösung benutzt. Bei dem Überleiten des NH_3 aus B nach V wurde die Temperatur von B so gehalten, daß im System stets Überdruck herrschte, wodurch verhindert wurde, daß Luft in die Apparatur gelangen konnte. Die Absorption des NH_3 war zunächst so stark, daß durch Drosselung der an V befindlichen Hähne gebremst werden mußte. Sobald höhere Konzentrationen erreicht wurden, mußten wir V kräftig schütteln und bei der Herstellung der 40- und 50%igen Lösungen sogar zugleich mit Eis kühlen. Von Zeit zu Zeit stellten wir V in einen Zylinder, der sich auf der Wage befand, und verfolgten die Gewichtszunahme. Es erübrigt sich wohl zu sagen, daß vor Beginn des Ammoniakleiteins V in Verbindung mit der Apparatur auf der Wage gemeinsam mit dem Standzylinder tariert worden war. Diese Arbeitsweise konnte selbstverständlich nicht zu genauer Ammoniakgehaltsbestimmung benutzt werden, gab uns aber hinreichende Anhaltspunkte für die erreichten Konzentrationen.

Die endgültige Bestimmung des Ammoniakgehalts geschah durch Wägung und Titration.

Zur Bestimmung durch Wägung sei hinzugefügt, daß V luftleer, mit entlüftetem Wasser und mit der fertigen Ammoniaklösung auf einer 1 kg-Sartoriuswage mit 0,1 mg Empfindlichkeit jeweils genau gewogen wurde. Diese Wägung diente aber nur als Kontrollbestimmung.

Die für die Rechnungen und Tafeln benutzten Daten wurden durch Titration gewonnen.

Hierzu benutzten wir den Apparat Fig. 5; er bestand aus V , dem Kölbchen T von etwa 200 cm³ Inhalt mit weitem Schliff und Hahn, sowie einem Zwischenstück, das durch einen Hahn mit einer Hochvakuumapparatur in Verbindung stand.

T wurde mit einem genau gemessenen Volumen H_2SO_4 (in der Regel 100 cm³) beschickt, mit der Apparatur verbunden, hoch evakuiert und gewogen. Mit Hilfe des Zwischenstücks und der daran befindlichen Schliffe wurden V und T verbunden, und das System bis zu den Hähnen vor beiden Gefäßen evakuiert. Nachdem der Hahn zum Vakuum geschlossen und T auf -80° gekühlt worden war, wurde dessen Hahn ganz und die beiden Hähne von V vorsichtig nur so weit geöffnet, daß die Ammoniaklösung langsam nach

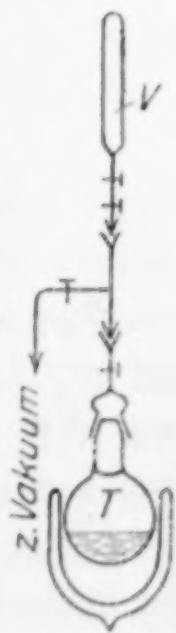


Fig. 5.

T fließen konnte. War die gewünschte Lösungsmenge aus V abgeflossen, so wurden dessen Hähne geschlossen, T aber so lange mit dem Zwischenstück in Verbindung gelassen, bis sich alles in T kondensiert hatte. Der Hahn von T wurde dann geschlossen und V und T bei Zimmertemperatur gewogen. Die eine Wägung kontrollierte die andere. Nachdem in T vorsichtig Luft eingelassen und die Schliffkappe entfernt worden war, wurde die überschüssige Säure mit Nitrophenol als Indicator und $n\text{-NaOH}$ zurücktitriert.

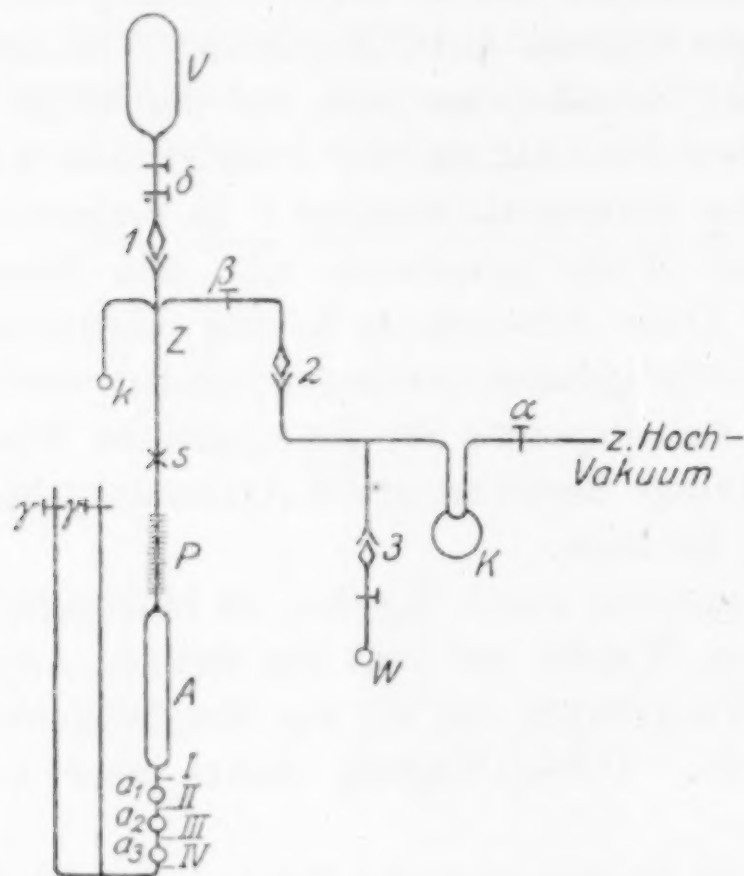


Fig. 6.

b) Füllung der Tensionspyknometer.

α) Gefäß mit Hg-Manometer (Fig. 6).

Zuvor wurden die Kugeln a_1 , a_2 , a_3 und die Capillaren K_1 und K_2 bis an die Hähne γ und γ' ganz und das Vorratsgefäß B zum Teil mit Hg gefüllt. Das offene Ende von P wurde capillar ausgezogen (S) und mit dem Zwischenstück Z verschmolzen, das über die Schliffe 1, 2 und 3 und die Hähne α und β mit einer Hochvakuumapparatur einerseits, an der sich das Wägegefäß W und das U-Rohr K befanden, und mit dem Vorratsgefäß V für die NH_3 -Lösung und dem Kondensationsansatz k andererseits in Verbindung stand.

Zur Füllung wurde die Apparatur A , P , Z , K , W und K bis an die Hähne δ , γ und γ' evakuiert, α und β geschlossen, das Pykno-

meter A in ein Kältebad von solcher Temperatur gestellt, daß der Dampfdruck der Ammoniaklösung etwa $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{2}$ Atm. betrug. Durch vorsichtiges Öffnen der Hähne δ konnte die Lösung langsam in das Pyknometer A fließen; die Füllung war beendet, wenn A , also ohne den Hals P und die 3 Kugeln a_1 , a_2 und a_3 , bei etwa 0° gerade voll war. Bei der Fülltemperatur, auf die nunmehr auch k gebracht wurde, wartete man längere Zeit, damit etwa über S hängende Flüssigkeitstropfen herunter destillieren konnten, und schmolz schließlich bei S ab.

Diese Arbeitsweise erforderte nicht unerhebliche Übung, besonders bei den hohen Konzentrationen, da der bei 0° herrschende Druck hier größer als 1 Atm. wurde, die Schliffe aber bei Überdruck trotz kräftiger Metallfedern leicht undicht werden konnten.

Zur Bestimmung des in k und dem Zwischenstück zurückgebliebenen Lösungsrestes, der im allgemeinen um 100 mg betrug, wurde K mit flüssiger Luft gekühlt, Hahn β langsam geöffnet und alles zuerst in K und danach in W kondensiert. V und W wurden nun bei Zimmertemperatur gewogen. Zur Korrektur des $\%$ -Gehalts der Lösung im Pyknometer wurde endlich der Ammoniakanteil des Kondensats in W titrimetrisch bestimmt. Aus den verschiedenen Wägungen ergibt sich die Menge des luftfrei eingefüllten Ammoniakwassers im Pyknometer.

β) Gefäß mit Glasfedermanometer (Fig. 2).

Die Füllung des Tensionspyknometers mit Glasfeder erforderte einen besonderen Füllapparat (Fig. 2), der sich im wesentlichen durch den Einbau des Hg-Differentialmanometers D und der Glasfeder f von dem nach Fig. 6 unterscheidet; die Vorrichtung zur Bestimmung des Lösungsrestes mit K und W ist hier nicht gezeichnet; sie ist die gleiche wie auf Fig. 6.

Nach Wägung von V wurde von α aus die ganze Apparatur A , P , F , f , D , k , W und K bis an den Entlüftungshahn ϵ und die Hähne von V hoch evakuiert, α und β geschlossen und durch ϵ und δ in der Gegendruckkammer ein Druck von etwa 150 mm Hg erzeugt, der am Differentialmanometer D ablesbar war. Jetzt wurde A auf eine Temperatur von etwa -20° gekühlt, um den Dampfdruck der einzufüllenden Ammoniaklösung zu verringern und ganz

vorsichtig tropfenweise Lösung aus *V* ins Rohrsystem gelassen, bis der Dampfdruck den Zeiger in der Gegendruckkammer auf den Nullpunkt zurück und etwa 100 mm Hg darüber hinaus gedrückt hatte. Nun ließ man erneut Luft von *ε* aus in den äußeren Zylinder von *F* eintreten, bis dort wieder 100—150 mm Überdruck herrschte. Durch Zutropfen von weiterer Ammoniaklösung und Wiederholung des Verfahrens erreichte man, daß der Gegendruck der Luft annähernd dem gesättigten Dampfdruck der Lösung bei der Temperatur von *A* entsprach, also von da ab konstant gehalten werden konnte. In diesem Zustande durfte man das Gefäß *A* unbedenklich, jedoch wegen des Temperatenausgleichs nicht zu rasch, bis zum gewünschten Grade mit der Lösung füllen und nach Herunterdestillieren der in der Leitung anhaftenden Flüssigkeitstropfen an der Schmelzstelle *S* abziehen. Endlich schloß man den Hahn *γ* und löste die letzte Verbindung des Tensionspyknometers mit dem Füllapparat durch Zerschneiden des Glasrohrs bei *T*. Damit war der Apparat zur Messung vorbereitet und wurde zweckmäßig zum Schutz gegen Zerschneiden gleich in den Thermostaten übergeführt, nachdem Temperatur und Gegendruck im Pyknometer passend aufeinander eingestellt waren.

Die Bestimmung des Lösungsrestes bietet gegenüber der Arbeitsweise bei der anderen Pyknometerform nichts wesentlich Neues.

2. Beobachtungen.

a) Wägungen und Volumbestimmungen.

α) Darstellung der Lösungen.

| Gewünschte NH ₃ -Konzentration | 20% | 30% | 40% | zweite Lösung 40% | 50% |
|---|----------|----------|----------|----------------------|----------------------|
| g H ₂ O | 153,0183 | 127,6087 | 105 3427 | 97,3505 | 66,3622 g |
| g NH ₃ | 40,4265 | 54,6473 | 72,4176 | 73,0420 | 69,6256 g |
| Best. der Konz. durch Wägung | 20,90% | 29,98% | 40,74% | 42,85% | 50,91% |
| Best. der Konz. durch Titration | 20,74% | 29,92% | 40,71% | 42,75% | 50,80% |
| Spätere zweite Titration ¹⁾ | | | | 42,59% ¹⁾ | 49,05% ¹⁾ |

¹⁾ Die nochmalige Titration des NH₃-Gehalts vor einer neuen Pyknometerfüllung fand statt, nachdem die Lösungen monatelang gestanden hatten. Wie sich zeigte, war besonders bei der 50%igen Lösung das Fett der Hähne angegriffen worden und etwas NH₃ entwichen.

β) Volumbestimmungen

1. der Pyknometer (bei 18° in cm³).

| | 1 (20 ‰)¹) | 2 (30 ‰) | 3 (40 ‰) | 4 (50 ‰) | 5 (40 ‰) |
|--|------------|----------|----------|----------|----------|
| Pykn.-Körper A/cm^3 | 36,9917 | 35,8033 | 32,7885 | 32,7808 | 14,062 |
| Capillarpipette P/cm^3 | 0,9057 | 0,9035 | 0,8965 | 0,9073 | 0,9215 |
| Zusatzkugel $\left\{ \begin{matrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{matrix} \right\} \text{cm}^3$ | 0,3678 | 0,4734 | 0,4321 | 0,6488 | — |
| | 0,4328 | 0,5280 | 0,4408 | 0,6984 | — |
| | 0,4024 | 0,5227 | 0,5638 | 0,6134 | — |
| Verlängerter Hals $H \begin{cases} \text{cm} \\ \text{cm}^3 \end{cases}$ | 9,26 | 10,5 | 8,90 | 7,80 | Feder- |
| | 0,5133 | 0,6042 | 0,4994 | 0,4020 | mano- |
| | | | | | meter- |
| | | | | | volumen: |
| | | | | | 2,03 cm³ |

2. des Kompressionsmanometers.

| Kugel L_n | Capillarmarken der einzelnen Kugeln | Einzelvol. d. Kugeln bei 18° L_n in cm³ | ΣL_n bis zu den Capillar- marken M | | | Meßbereich, Atm. abs. |
|----------------|---|--|---|------|----------------|-----------------------------|
| | | | ΣL_n | M | $V_L/18^\circ$ | |
| L_5 | Nullmarke v. Z bis M_5 | 6,368 | L_5 | 0,25 | 6,368 | 20,—*) |
| L_4 | M_5 bis M_4 | 2,185 | $L_5 + L_4$ | 0,40 | 8,553 | 11,5 |
| L_3 | M_4 bis M_3 | 4,140 | $L_5 + L_4 + L_3$ | 0,55 | 12,693 | 9,5 |
| L_2 | M_3 bis M_2 | 16,058 | $L_5 + \dots L_2$ | 0,75 | 28,751 | 6,4 |
| L_1 | M_2 bis M_1 | 52,744 | $L_5 + \dots L_1$ | 1,00 | 81,495 | 2,8 |

81,495 cm³ Gesamtvolumen.

*) Der Apparat wurde aus Sicherheitsgründen einer Druckprobe bis 20 Atm. unterworfen.

γ) Pyknometerfüllungen.

| Pykn. Nr. (NH ₃ -Konz.) | 1 (20,74 ‰)¹) | 2 (29,92 ‰) | 3a (40,71 ‰) | 3b (42,75 ‰) | 4a (49,05 ‰) | 4b (50,80 ‰) | 5 (42,59 ‰) |
|---------------------------------------|-------------------------|--|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Gew.-Abn. d. Gef. V | 36,1255 | 32,3702 | 28,9655 | 28,9085 | 27,9650 | 28,3250 | 12,3340 |
| Rest im Füllapparat | — 1,4380 | — 0,0646 | — 0,0596 | — 0,0980 | — 0,3512 | — 0,0714 | — 0,1312 |
| Gew.-Korr. auf Vak. | — 0,0050 | — 0,0046 | — 0,0041 | — 0,0041 | — 0,0039 | — 0,0040 | — 0,0018 |
| Wahre Füllung C | 34,6825 | 32,3010 | 28,9018 | 28,8064 | 27,6099 | 28,2496 | 12,2010 g Lag. |
| Titration des Restes | 297,5 1140,5 | 25,8 mg NH ₃ 38,8 mg H ₂ O | 13,1 46,5 | 41,8 56,2 | 170,— 181,2 | 28,2 43,2 | 48,7 82,5 |
| Wahre NH ₃ -Konz. | 20,70 ‰ NH ₃ | 29,90 ‰ NH ₃ | 40,75 ‰ NH ₃ | 42,75 ‰ NH ₃ | 49,05 ‰ NH ₃ | 50,83 ‰ NH ₃ | 42,65 ‰ NH ₃ |

¹) Die Zahlen vor den Klammern geben die Nummern der Pykn. an, die in den Klammern die NH₃-Konzentrationen.

δ) Füllung des Kompressionsmanometers.

| Füllung mit: | b_t mm Hg | t_b °C | K_I | K_{II} Schwere korr. | $b_0 = P_A$ red. Barom. | V_L b. 18° | t_w °C | $V_L = V_A$ b. t_w | $T_w = T_A$ abs. Temp. | $C = \frac{P_A \cdot V_A}{T_A}$ |
|------------------|----------------|-------------|-------|------------------------------|-------------------------------|-----------------|-------------|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| Luft | 755,— | 23,8° | − 3,1 | + 0,3 | 752,2 | 81,495 | 26,0° | 81,511 | 299,1° | 204,99 |
| Wasser- stoff | 749,5 | 23,0° | − 3,0 | + 0,3 | 746,8 | 81,495 | 22,0° | 81,503 | 295,1° | 206,26 |

$$p' = \frac{P_A \cdot V_A}{T_A} \cdot \frac{T_w}{V/t_w} = \frac{C \cdot T_w}{V/t_w} \cdot 1)$$

Addition der Hg-Differenz zwischen B und L_n , reduziert auf $0^\circ = \pi_0$ ergibt den gesuchten Druck p .

$$p = p' + \pi_0.$$

*) Es erübrigt sich darauf hinzuweisen, daß A , je nach dem Barometerstand und der Temperatur des Wassermantels zur Zeit der Füllung, verschiedene Werte liefern muß.

b) Dichtemessung.

α) Pyknometer 1 mit 20,7% iger NH_3 -Lösung,

Lösungsmenge $G = 34,6825 \text{ g}$ | Körpervolumen $A/18^\circ = 36,9917 \text{ cm}^3$.

| t° | M_P *) | M_a *) | V_P/t° *) | V_a/t° *) | V_A/t° *) | V/t° *) | D/t° *) |
|-----------|----------|-----------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|---------------------|
| 0,3 | 0,560 | I | 0,342 | — | 36,976 | 37,318 | 0,9294 |
| 10,7 | 0,387 | I | 0,516 | — | 985 | 501 | 0,9249 |
| 11,6 | 0,305 | I − 0,045 | 0,599 | − 0,045 | 986 | 540 | 0,9239 |
| 20,45 | 0,190 | I | 0,714 ₅ | — | 994 | 708 ₅ | 0,9198 |
| 21,2 | 0,183 | I | 0,721 ₅ | — | 995 | 716 ₅ | 0,9196 |
| 30,05 | 0,795 | III | 0,105 ₅ | 0,801 | 37,003 | 910 | 0,9149 |
| 30,08 | 0,358 | II | 0,545 ₅ | 0,368 | 003 | 916 | 0,9147 ₅ |
| 30,1 | 0,793 | III | 0,107 ₅ | 0,801 | 003 | 912 | 0,9148 ₅ |
| 30,1 | 0,790 | III | 0,110 ₅ | 0,801 | 003 | 914 | 0,9148 |
| 30,75 | 0,348 | II | 0,556 | 0,368 | 004 | 928 | 0,9145 |
| 39,9 | 0,135 | II | 0,770 | 0,368 | 012 | 33,150 | 0,9091 |
| 39,9 | 0,565 | III | 0,337 ₅ | 0,801 | 012 | 150 | 0,9091 |
| 40,0 | 0,127 | II | 0,778 ₅ | 0,368 | 012 | 158 | 0,9089 |
| 40,0 | 0,560 | III | 0,342 ₅ | 0,801 | 012 | 156 | 0,9090 |
| 50,05 | − 0,130 | II | 1,037 ₅ | 0,368 | 022 | 427 | 0,9026 |
| 50,3 | 0,299 | III | 0,605 ₅ | 0,801 ₅ | 022 | 429 | 0,9024 |
| 60,1 | 0,045 | III | 0,861 ₅ | 0,802 | 031 | 694 | 0,8963 |
| 60,2 | 0,447 | IV | 0,456 | 1,204 | 031 | 691 | 0,8964 |

β) Pyknometer 2 mit 29,9% iger NH_3 -Lösung,

$G = 32,3010 \text{ g}$ | $A/18^\circ = 25,803 \text{ cm}^3$.

| t° | M_P | M_a | V_P/t° | V_a/t° | V_A/t° | V/t° | D/t° |
|-----------|-------|----------|--------------------|---------------|---------------|-------------|-------------|
| 0,3 | 0,94 | I + 0,01 | − 0,040 | − 0,010 | 35,787 | 35,737 | 0,9039 |
| 0,55 | 0,95 | I | − 0,050 | — | 787 | 737 | 0,9039 |
| 6,0 | 0,860 | I | + 0,040 | — | 792 | 832 | 0,9015 |
| 11,3 | 0,735 | I | 0,166 | — | 797 | 963 | 0,8982 |
| 11,4 | 0,730 | I | 0,171 | — | 797 | 968 | 0,8980 |
| 20,5 | 0,500 | I | 0,401 ₅ | — | 805 | 36,2065 | 0,8921 |

*) Vgl. S. 6, 10 u. 11. — *) M_P = Marke an der Capillarpipette P .
 M_a = Marke zwischen den Zusatzkugeln a , vgl. S. 2 u. Fig. 1. — *) Vgl. S. 9.

Fortsetzung.

| t° | M_P | M_a | V_P/t° | V_a/t° | V_A/t° | V/t° | D/t° |
|-------------|---------|-------|--------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------|
| 21,3 | 0,485 | I | 0,416 ₅ | — | 806 | 2225 | 0,8917 |
| 22,55 | 0,460 | I | 0,441 ₅ | — | 807 | 248 ₅ | 0,8911 |
| 30,18 | 0,729 | II | 0,172 | 0,473 ₅ | 814 | 459 | 0,8860 |
| 30,25 | 0,725 | II | 0,176 | 0,473 ₅ | 814 | 463 ₅ | 0,8858 |
| 30,65 | 0,235 | I | 0,668 | — | 814 | 482 | 0,8854 |
| 39,7 | 0,458 | II | 0,444 | 0,473 ₅ | 822 ₅ | 740 | 0,8792 |
| 39,8 | 0,450 | II | 0,452 | 0,473 ₅ | 822 ₅ | 748 | 0,8790 |
| 49,— | 0,170 | II | 0,733 ₅ | 0,473 ₅ | 831 | 37,038 ₅ | 0,8721 |
| 49,9 | 0,675 | III | 0,226 | 1,001 ₅ | 831 ₅ | 059 ₅ | 0,8716 |
| 59,7 | — 0,175 | II | 1,080 | 0,473 ₅ | 840 ₅ | 394 ₅ | 0,8638 |
| 59,7 | 0,345 | III | 0,547 ₅ | 1,001 ₅ | 840 ₅ | 390 ₅ | 0,8639 |
| 59,9 | 0,355 | III | 0,557 ₅ | 1,001 ₅ | 840 ₅ | 400 ₅ | 0,8636 |

γ) Pyknometer 3a mit 40,75₀iger NH₃-Lösung,
 $G_1 = 28,9018 \text{ g}^1$ | $G_2 = 28,830 \text{ g}^1$ | $A/18^{\circ} = 32,788_5 \text{ cm}^3$.

| t° | M_P | M_a | V_P/t° | V_a/t° | V_A/t° | V/t° | G^1 | D/t° |
|-------------|---------|-------|--------------------|--------------------|------------------|------------------|-------|----------------|
| 0,5 | 0,580 | I | 0,319 | — | 32,774 | 33,093 | 1 | 0,8734 |
| 1,1 | 0,648 | I | 0,251 | — | 774 ₅ | 025 ₅ | 2 | 0,8730 |
| 6,3 | 0,415 | I | 0,483 | — | 779 | 262 | 1 | 0,8689 |
| 11,0 | 0,283 | I | 0,615 | — | 783 | 398 | 1 | 0,8654 |
| 11,6 | 0,340 | I | 0,558 | — | 783 ₃ | 341 ₅ | 2 | 0,8647 |
| 20,55 | 0,070 | I | 0,827 | — | 790 ₆ | 617 ₅ | 2 | 0,8576 |
| 20,7 | 0,505 | II | 0,393 ₅ | 0,432 | 790 ₇ | 616 | 2 | 0,8576 |
| 21,75 | 0,470 | II | 0,428 ₅ | 0,432 | 791 ₆ | 652 | 2 | 0,8567 |
| 23,45 | — 0,050 | I | 0,946 ₅ | — | 793 | 739 ₅ | 2 | 0,8545 zu tief |
| 24,3 | 0,425 | II | 0,473 | 0,432 | 793 ₇ | 698 ₅ | 2 | 0,8556 zu hoch |
| 30,05 | 0,207 | II | 0,690 ₅ | 0,432 | 798 ₅ | 921 | 2 | 0,8499 |
| 30,33 | — 0,240 | I | 1,136 | — | 798 ₆ | 934 ₅ | 2 | 0,8496 |
| 30,4 | 0,630 | III | 0,269 | 0,873 | 798 ₆ | 940 ₅ | 2 | 0,8495 |
| 30,85 | 0,095 | II | 0,802 | 0,432 | 799 | 34,033 | 1 | 0,8492 |
| 39,35 | 0,330 | III | 0,568 | 0,873 ₅ | 806 | 247 | 2 | 0,8419 |
| 39,45 | — 0,115 | II | 1,011 ₅ | 0,432 | 806 ₁ | 249 ₅ | 2 | 0,8418 |
| 39,50 | 0,325 | III | 0,573 | 0,873 ₅ | 806 ₁ | 2525 | 2 | 0,8417 |

δ) Pyknometer 3b²⁾ mit 42,75₀iger NH₃-Lösung,
 $G = 28,8064 \text{ g}$ | $A/18^{\circ} = 32,7885 \text{ cm}^3$.

| t° | M_P | M_a | V_P/t° | V_a/t° | V_A/t° | V/t° | D/t° |
|-------------|-------|-------|--------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------|
| 0,35 | 0,478 | I | 0,420 | — | 32,774 | 33,194 | 0,8678 |
| 0,4 | 0,477 | I | 0,421 | — | 774 | 195 | 0,8678 |
| 0,54 | 0,473 | I | 0,425 | — | 774 | 199 | 0,8677 |
| 7,3 | 0,700 | II | 0,199 | 0,422 | 779 ₅ | 410 ₅ | 0,8622 |
| 12,2 | 0,555 | II | 0,344 | 0,432 | 783 ₅ | 559 ₅ | 0,8584 |
| 20,5 | 0,295 | II | 0,603 | 0,432 | 790 ₅ | 825 ₅ | 0,8516 |
| 30,65 | 0,397 | III | 0,501 | 0,873 | 799 | 34,173 | 0,8430 |
| 30,7 | 0,950 | IV | 0,050 | 1,437 ₅ | 799 | 186 ₅ | 0,8426 |
| 32,0 | 0,080 | II | 0,976 ₅ | 0,432 | 800 | 208 ₅ | 0,8421 |
| 39,7 | 0,640 | IV | 0,259 | 1,438 | 806 ₅ | 503 ₅ | 0,8349 |
| 40,3 | 0,050 | III | 0,847 | 0,873 ₅ | 807 | 527 ₅ | 0,8343 |
| 50,3 | 0,255 | IV | 0,643 | 1,438 | 815 | 896 | 0,8255 |
| 54,85 | 0,060 | IV | 0,837 ₅ | 1,438 ₅ | 818 ₅ | 35,094 ₅ | 0,8208 |

¹⁾ Die mit 1 in der Spalte G bezeichneten Messungen sind mit der Lösungsmenge G_1 ausgeführt, die mit 2 bezeichneten mit G_2 .
²⁾ Pykn. 3 wurde geleert und neu gefüllt.

δ') Pyknometer 5 mit 42,65%iger NH_3 -Lösung,
Glasfederapparat.

$$G = 12,2010 \text{ g} \quad | \quad A/18^\circ = 14,062 \text{ cm}^3.$$

| t° | M_P | V_P/t° | V_A/t° | V/t° | D/t° | Diff. |
|-----------|-------|---------------|---------------|-------------|-------------|-------|
| 0,25 | 0,91 | - 0,01 | 14,056 | 14,046 | 0,8686 | + 6 |
| 11,95 | 0,76 | 0,144 | 060 | 204 | 0,8589 | + 5 |
| 21,9 | 0,638 | 0,269 | 063 | 332 | 0,8512 | + 10 |
| 30,55 | 0,533 | 0,376 | 066 | 442 | 0,8448 | + 16 |
| 39,95 | 0,370 | 0,543 | 070 | 613 | 0,8349 | + 1 |
| 50,95 | 0,22 | 0,696 | 074 | 770 | 0,8261 | + 15 |

Wegen des kleineren Pyknometervolumens bei gleicher Ablesegenauigkeit sind hier die Dichten nicht so exakt. Die Spalte: Diff. gibt den Unterschied gegen die Werte des Konzentrationsdiagramms in Einheiten der vierten Dezimalstelle an, also + 5 = 0,0005 zu hoch.

ε) Pyknometer 4a¹⁾ mit 49,05%iger NH_3 -Lösung,

$$G = 27,6099 \text{ g} \quad | \quad A/18^\circ = 32,7808 \text{ cm}^3.$$

| t° | M_P | M_a | V_P/t° | V_a/t° | V_A/t° | V/t° | D/t° | Bem. |
|-----------|--------|-------|--------------------|--------------------|------------------|---------------------|---------------------|----------|
| 0,28 | — | — | — | — | — | — | 0,8496 | } graph. |
| 0,44 | — | — | — | — | — | — | 0,8492 | |
| 7,05 | 0,945 | I | -0,045 | — | 32,772 | 32,727 | 0,8437 | |
| 11,45 | 0,795 | I | 0,106 | — | 775 ₅ | 881 ₅ | 0,8397 | |
| 20,3 | 0,500 | I | 0,403 | — | 783 | 33,186 | 0,8320 | |
| 30,55 | 0,767 | II | 0,134 | 0,649 | 791 ₅ | 574 ₅ | 0,8224 | |
| 30,8 | 0,760 | II | 0,141 | 0,649 | 791 ₅ | 581 ₅ | 0,8222 | |
| 31,0 | 0,760 | II | 0,141 | 0,649 | 791 ₅ | 581 ₅ | 0,8222 | |
| 40,4 | 0,390 | II | 0,514 ₅ | 0,649 | 799 ₅ | 963 | 0,8129 | |
| 49,85 | 0,705 | III | 0,197 | 1,347 ₅ | 807 | 34,351 ₅ | 0,8037 ₅ | |
| 50,4 | -0,020 | II | 0,910 | 0,649 ₅ | 807 ₅ | 367 | 0,8034 | |
| 55,5 | 0,465 | III | 0,439 | 1,348 | 811 ₅ | 598 ₅ | 0,7980 | |
| 59,8 | 0,282 | III | 0,623 ₅ | 1,348 | 815 | 786 ₅ | 0,7937 | |

ζ) Pyknometer 4b¹⁾ mit 50,83%iger NH_3 -Lösung,

$$G = 28,2496 \text{ g} \quad | \quad A/18^\circ = 32,7808 \text{ cm}^3.$$

| t° | M_P | M_a | V_P/t° | V_a/t° | V_A/t° | V/t° | D/t° |
|-----------|-------|-------|--------------------|--------------------|---------------|------------------|-------------|
| 0,9 | 0,830 | II | 0,070 ₅ | 0,648 ₅ | 32,767 | 33,486 | 0,8436 |
| 7,1 | 0,613 | II | 0,288 ₅ | 0,649 | 772 | 709 ₅ | 0,8380 |
| 10,65 | 0,495 | II | 0,407 ₅ | 0,649 | 775 | 831 ₅ | 0,8350 |

¹⁾ Das Pykn. wurde geleert und neu gefüllt.

b') Dichten von wäßrigem NH₃ aus der Literatur.

NICHOLS u. WHEELER 1881 | Phil. Mag. 11, 113
29,00% NH₃ | t = 14° | D = 0,9009

| GERLACH u. GRÜNEBERG 1889 Jak. Chem. Ind. 12,97 | | | | | | | | |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| t = 15° | | | | | | | | |
| NH ₃ % | 19,5 | 22,5 | 24,4 | 27,7 | 31,4 | 33,5 | 34,8 | 35,5 |
| D | 0,926 | 0,916 | 0,910 | 0,900 | 0,890 | 0,885 | 0,882 | 0,880 |

| FERGUSON 1905 Journ. Soc. chem. Ind. 24, 781 | | | |
|--|--------|--------|--------|
| t = 15,56° | | | |
| NH ₃ % | 21,78 | 27,12 | 33,16 |
| D | 0,9197 | 0,9035 | 0,8858 |

| BAUD u. GAY 1909 Ann. chim. phys. (8) 17, 416 | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| t = 15° | | | | | | |
| NH ₃ % | 23,61 | 38,64 | 45,92 | 47,90 | 49,92 | 50,62 |
| D | 0,9140 | 0,8707 | 0,8468 | 0,8399 | 0,8329 | 0,8307 |

| NEUHAUSEN u. PATRICK 1921 | | | | | | Journ. Physical Chemistry 25, 693 | | | | | | |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| <i>t</i> | 0° | | 20° | | | 40° | | | | | | |
| NH ₃ % ¹⁾ | 50,27 | 33,62 | 40,64 | 46,77 | 48,54 | 23,97 | 29,50 | 31,90 | 35,04 | 37,70 | 41,55 | 44,94 |
| <i>D</i> | 0,842 | 0,882 | 0,864 | 0,845 | 0,835 | 0,902 | 0,883 | 0,875 ₅ | 0,864 | 0,856 | 0,843 | 0,828 |

c) Dampfdruckmessung.

α) Pyknometer 1 mit 20,70%iger NH₃-Lösung.

| t ²⁾ | h _t ²⁾ | n' ²⁾ | m _t ²⁾ | t _t ²⁾ | b ₀ ²⁾ | h ₀ ²⁾ | n ₀ ²⁾ | m ₀ ²⁾ | p _{NH₃} ²⁾ |
|-----------------|------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|---|
| 0,3 | 119 | — 258 | — | — | — | 119 | — 18 | — | 101 |
| 0,3 | 116 | — 205 | — | — | — | 116 | — 14 | — | 102 |
| 5,8 | 159 | — 250 | — | — | — | 159 | — 17 | — | 142 |
| 10,7 | 39 | — 237 | — 604 | 24,5 | 751 | 39 | — 16 | — 601,5 | 172,5 |
| 20,45 | 120 | — 273 | — 578 | 24,— | 748 | 119,5 | — 19 | — 576 | 272,5 |
| 21,2 | 120 | — 275 | — 577 | 24,— | 749 | 119,5 | — 19 | — 575 | 274,5 |
| 30,1 | 254 | — 201 | — 596 | 24,2 | 743 | 252,5 | — 13 | — 593,5 | 389 |
| 30,75 | 231 | — 263 | — 550 | 24,— | 755 | 230 | — 18 | — 548 | 419 |
| 39,9 | 223 | — 243 | — 334 | 23,6 | 743 | 221,5 | — 16 | — 332,5 | 616 |
| 40,0 | 223 | — 244 | — 338 | 23,— | 745 | 221,5 | — 16 | — 336,6 | 614 |
| 50,45 | 187 | — 290 | + 2 | 23,1 | 750 | 185,5 | — 19 | + 2 | 918,5 |
| 60,2 | 258 | — 283 | + 299 | 24,2 | 751 | 255,5 | — 19 | + 298 | 1285,5 |

¹⁾ Die Mol-% im Original von uns auf Gew.-% umgerechnet

$$a = \text{Mol.-%} \quad \left| \quad x = \text{Gew.-%} \quad \right| \quad \text{Mol-Gew. der Bestandteile: } A \text{ u. } B \quad \left| \quad x = \frac{100 \cdot a \cdot A}{a \cdot A + (100 - a) B} \right.$$

²⁾ Vgl. S. 10, Beispiel 2.

β) Pyknometer 2 mit 29,90%iger NH_3 -Lösung.

| t° | h_t | n' | m_t | t_t | b_0 | h_0 | n_0 | m_0 | p_{NH_3} |
|-----------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|---------|-------------------|
| 0,3 | 225 | - 128 | — | — | — | 225 | - 9 | — | 216 |
| 6,0 | 204 | - 143 | - 647 | 24,— | 749 | 204 | - 9 | - 644,5 | 299,5 |
| 11,3 | 190 | - 165 | - 576 | 24,— | 749 | 189,5 | - 11 | - 573,5 | 354 |
| 21,3 | 152 | - 209 | - 310 | 24,— | 748 | 151,5 | - 14 | - 308,5 | 577 |
| 30,25 | 335 | - 184 | - 251 | 23,6 | 743 | 333,5 | - 12 | - 250 | 815 |
| 30,65 | 146 | - 253 | - 47 | 24,— | 755 | 145,5 | - 17 | - 47 | 836,5 |
| 39,6 | 324 | - 164 | + 116 | 22,8 | 745,5 | 322 | - 11 | + 115,5 | 1172 |
| 39,8 | 131 | - 233 | + 360 | 24,5 | 756 | 130 | - 15 | + 358,5 | 1230 zu hoch |
| 49,3 | 99 | - 209 | + 796 | 22,6 | 751 | 98 | - 13 | + 793 | 1629 |
| 59,7 | 251 | - 270 | + 1419 | 24,7 | 751,5 | 248,5 | - 17 | + 1313 | 2296 |

 γ) Pyknometer 3a mit 40,75%iger NH_3 -Lösung.

| t° | M_a | h_t | n' | m_t | t_t | b_0 | h_0 | n_0 | m_0 | p_{NH_3} |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|---------|-------------------|
| 0,5 | I | 201 | - 186 | - 415 | 24,— ⁰ | 750 | 201 | - 12 | - 413,5 | 525,5 |
| 6,3 | I | 198 | - 215 | - 250 | 24,— | 749 | 198 | - 14 | - 249 | 684 |
| 11,0 | I | 205 | - 238 | - 116 | 24,— | 749 | 204,5 | - 15 | - 115,5 | 823 |
| 21,55 | II | 285 | - 236 | + 179 | 24,— | 748 | 284 | - 15 | 178 | 1195 |
| 30,85 | II | 262 | - 290 | 714 | 24,— | 748 | 260,5 | - 18 | 710,5 | 1701 |

 δ) Pyknometer 5 mit 42,65%iger NH_3 -Lösung.

(Glasfederapparat.)

| t° | h_t | t_t | h_0 | b_0 | p_{NH_3} |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------------------|
| 0,25 | - 140 | 21,9 | - 140 | 748 | 608 |
| 8,2 | + 128 | 21,8 | + 128 | 748 | 876 |
| 11,95 | 277 | 21,8 | 276 | 747 | 1023 |
| 21,9 | 722 | 21,6 | 719 | 747 | 1466 |
| 30,5 | 1314 | 21,9 | 1309 | 746 | 2055 |
| 30,55 | 1328 | 21,55 | 1326 | 746 | 2069 |

Mit Kompressionsmanometer; $C = \frac{P_A \cdot V_A}{T_A} = 206,26$.

| t° ¹⁾ | L_n | M | t_w | π_t | t_t | Q | $V_1/18^\circ$ | V_1/t_w | $V_2/18^\circ$ | V_2/t_w | V/t_w | p' | π_0 | p_{NH_3} |
|-------------------------|-------|-------|-------|---------|-------|--------|----------------|-----------|----------------|-----------|---------|------|---------|-------------------|
| 39,95 | 2 | 0,56 | 22,0 | 542 | 22,— | 201,72 | 12,703 | 12,704 | 14,894 | 14,896 | 27,600 | 2205 | 540 | 2744 |
| 50,95 | 2 | 0,61 | 22,1 | 528 | 22,— | 79,095 | 12,753 | 12,754 | 5,840 | 5,841 | 18,595 | 3272 | 526 | 3798 |
| 60,65 | 2 | 0,575 | 22,0 | 538 | 22,— | 12,24 | 12,718 | 12,719 | 0,904 | 0,904 | 13,623 | 4466 | 536 | 5002 |

¹⁾ Vgl. S. 10, Beispiel 3.

ε) Pyknometer 4a mit 49,05%iger NH_3 -Lösung.

| t° | M_a | h_t | n' | m_t | t_t | b_0 | h_0 | n_0 | m_0 | p_{NH_3} | p_{NH_3} nach MOLLIER interpoliert |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|---|
| 0,28 | I | 69 | - 110 | + 56 | 25,6 | 749 | 69 | - 7 | + 56 | 867 | 815 |
| 0,44 | I | 58 | - 110 | 80,5 | 25,6 | 749 | 58 | - 7 | 80 | 880 | 825 |
| 7,05 | I | 218 | - 122 | 203 | 25,5 | 748 | 218 | - 8 | 202 | 1160 | 1140 |
| 11,45 | I | 217 | - 151 | 450 | 25,4 | 748 | 217 | - 9 | 448 | 1404 | 1375 |
| 20,3 | I | 222 | - 210 | 1051 | 25,0 | 747 | 221 | - 13 | 1047 | 2002 | 1910 |
| 30,55 | II | 305 | - 177 | 1820 | 23,9 | 749 | 303 | - 11 | 1813 | 2854 | 2795 |
| 31,0 | II | 306 | - 179 | 1854 | 24,3 | 747 | 304 | - 11 | 1847 | 2887 | 2850 |

Mit Kompressionsmanometer; $C = 204,99$.

| t° | M_a | h_t | n' | L_n | M | t_w | Q | π_t |
|-----------|-------|-------|-------|-------|------|-------|--------|----------|
| 30,8 | II | 306 | - 179 | 2 | 0,55 | 23 | 229,84 | 541/23,2 |
| 40,4 | II | 308 | - 252 | 2 | 0,55 | 23 | 92,74 | 542/23,7 |
| 49,85 | III | 349 | - 204 | 2 | 0,55 | 24,5 | 14,64 | 543/25,3 |
| 55,5 | III | 340 | - 252 | 3 | 0,35 | 24,5 | 35,33 | 614/26,— |
| 59,8 | III | 349 | - 289 | 3 | 0,40 | 22,6 | 11,39 | 606/23,4 |

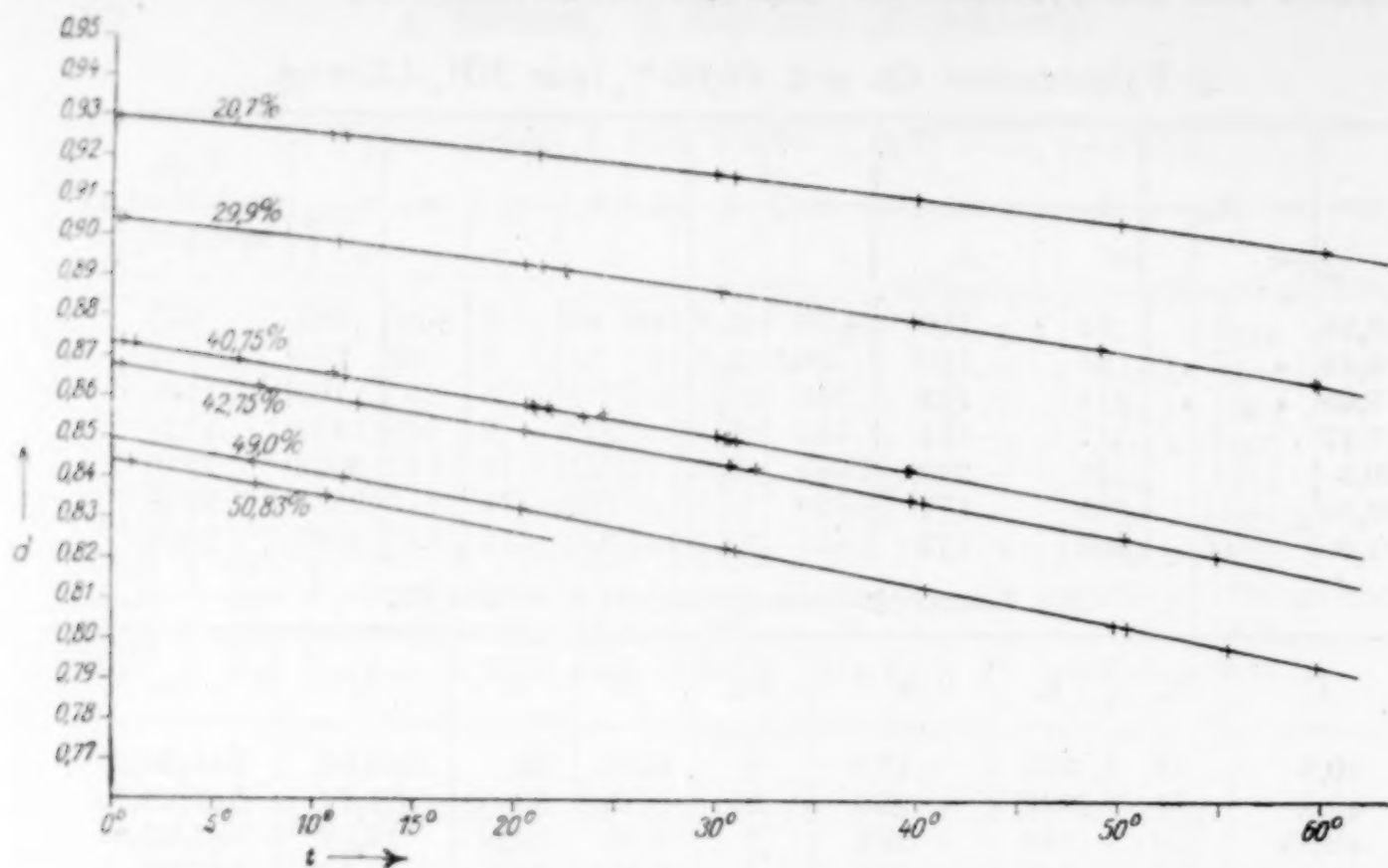
| h_0 | n_0 | $V_1/18^\circ$ | V_1/t_w | $V_2/18^\circ$ | V_2/t_w | V/t_w | p' | π_0 | p_{NH_3} | interpol. nach MOLLIER |
|-------|-------|----------------|-----------|----------------|-----------|---------|------|---------|-------------------|---------------------------|
| 304 | - 11 | 12,693 | 12,695 | 16,973 | 16,975 | 29,670 | 2046 | 539 | 2878 | 2840 |
| 306 | - 15 | 12,693 | 12,695 | 6,849 | 6,850 | 19,545 | 3105 | 540 | 3936 | 3850 |
| 346 | - 12 | 12,693 | 12,695 | 1,081 | 1,081 | 13,776 | 4427 | 541 | 5302 | 5150 |
| 337 | - 15 | 8,503 | 8,505 | 2,610 | 2,610 | 11,115 | 5487 | 611 | 6420 | 6125 |
| 345 | - 17 | 8,553 | 8,554 | 0,841 | 0,841 | 9,395 | 6450 | 604 | 7399 | 6875 |

ζ) Pyknometer 4b mit 50,83%iger NH_3 -Lösung.

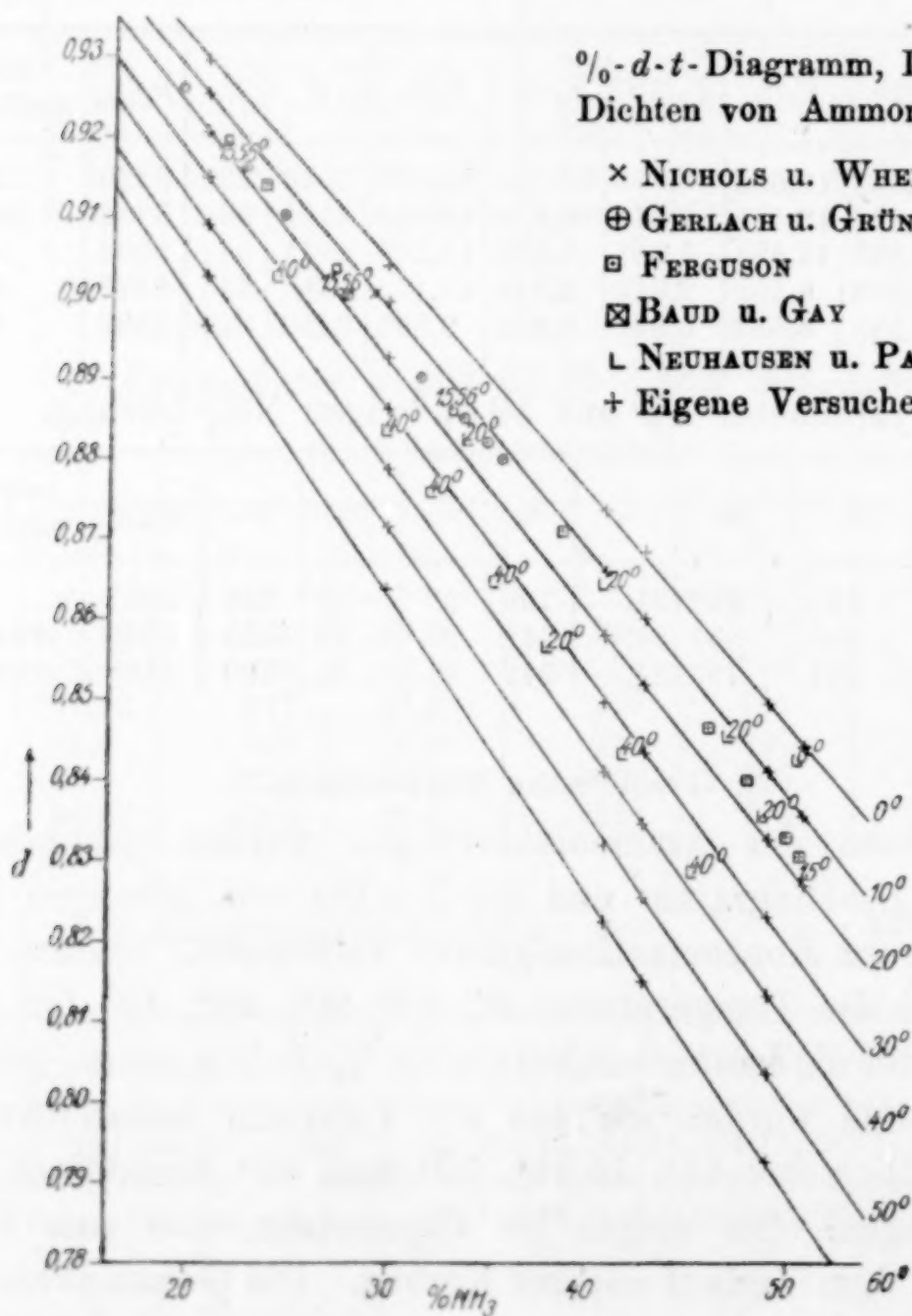
| t° | M_a | h_t | n' | m_t | t_t | b_0 | h_0 | n_0 | m_0 | p_{NH_3} | interpoliert nach MOLLIER |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------------|------------------------------|
| 0,9° | II | 23 | - 165 | + 239 | 24,— | 750 | 23 | - 10 | 238 | 1001 | 950 |
| 7,1 | II | 39 | - 208 | 557 | 24,— | 749 | 39 | - 13 | 555 | 1330 | etwa 1275 |
| 10,65 | II | 41 | - 231 | 793 | 24,— | 749 | 41 | - 14 | 790 | 1566 | etwa 1460 |

3. Graphische Darstellung.

Die Dichten der Ammoniaklösungen wurden graphisch eingetragen ins D, t -Diagramm und die Punkte von Lösungen gleicher Konzentration zu Konzentrationskurven verbunden. Daraus wurden die Werte für die Temperaturen 0° , 10° , 20° , 30° , 40° , 50° und 60° entnommen und als Isothermenkurven im $\%_0$ - D -Diagramm gezeichnet. In diese Tabelle wurden die aus der Literatur bekannten Werte, die ausschließlich bei 15° , $15,56^\circ$, 20° und 40° beobachtet worden sind, eingetragen. Sie zeigen im allgemeinen eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf unserer Kurven. Die Genauigkeit unserer



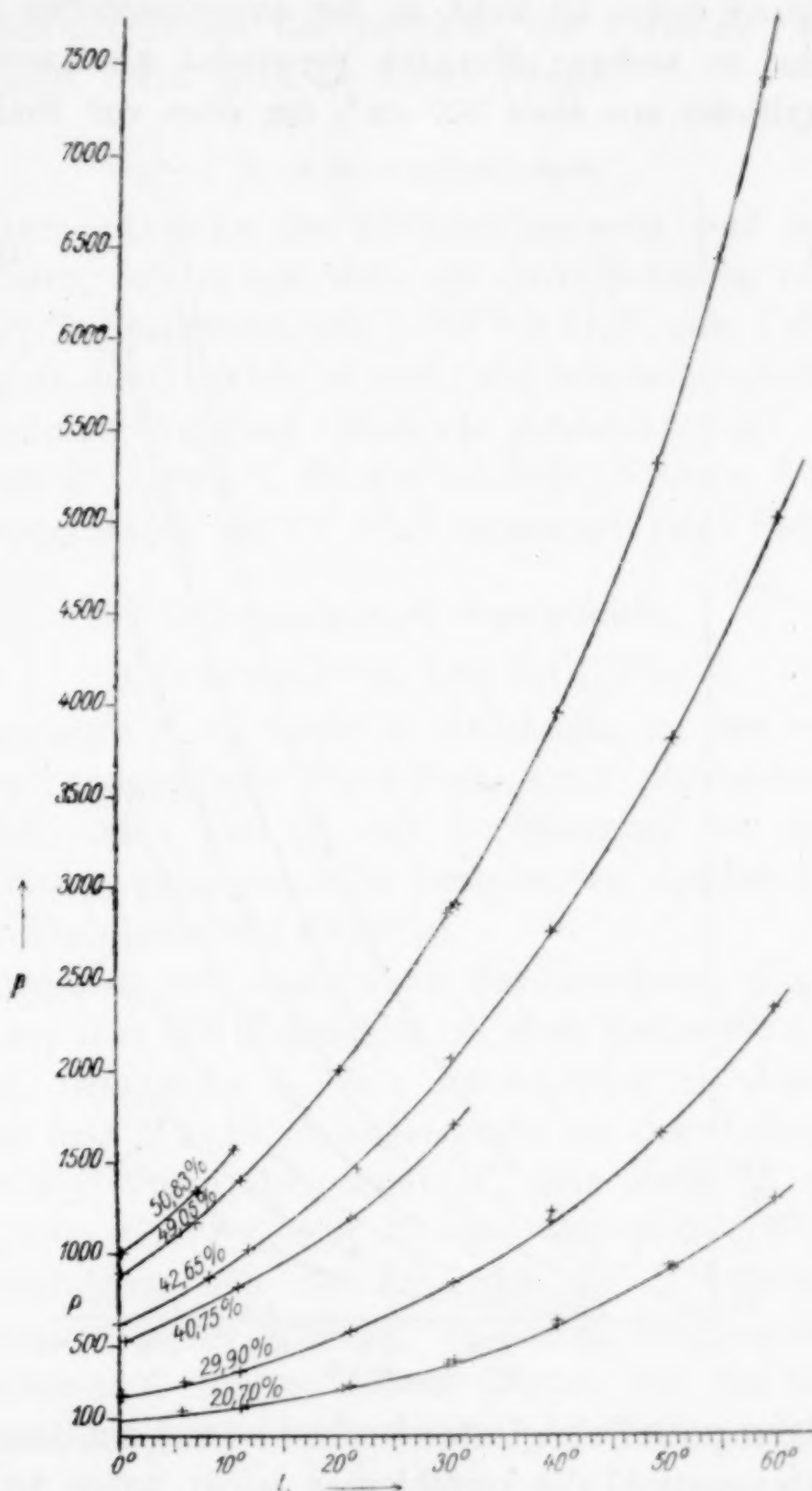
d - t -Diagramm, Konzentrationskurven. Dichten von Ammoniakwasser.



%- d - t -Diagramm, Isothermen.
Dichten von Ammoniakwasser.

- × NICHOLS u. WHEELER 1881
- ⊕ GERLACH u. GRÜNEBERG 1889
- ⊞ FERGUSON 1905
- ⊠ BAUD u. GAY 1909
- ⌞ NEUHAUSEN u. PATRICK 1921
- + Eigene Versuche 1925

Dichtebestimmung dürfte derart sein, daß die dritte Dezimalstelle als sicher und die vierte Stelle allenfalls als um 3 Einheiten unsicher zu gelten hat.



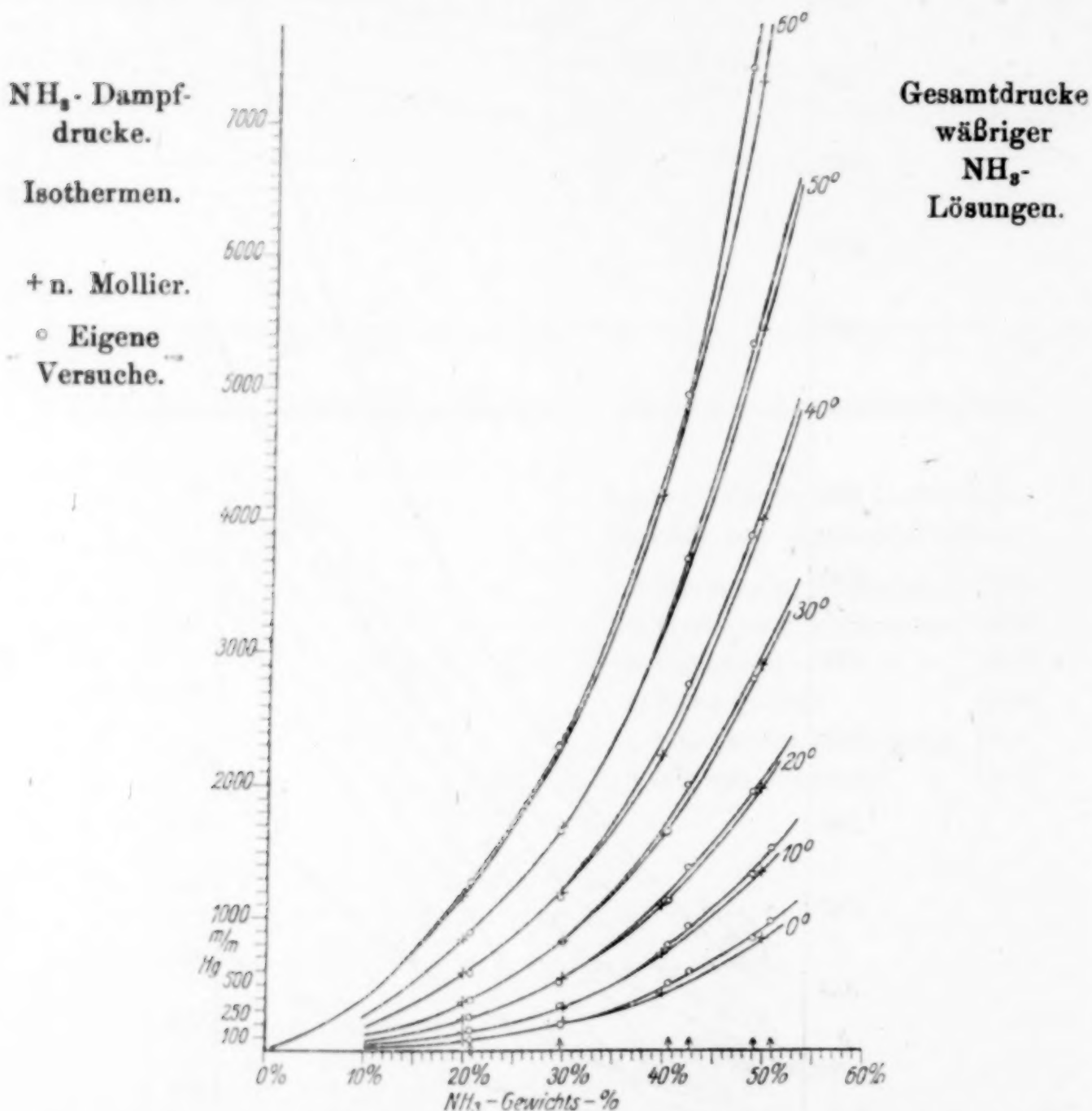
NH₃-Dampfdrucke. Konzentrationskurven. p-t-Diagramm.
Gesamtdrucke wäßriger NH₃-Lösungen.

Die Dampfdrucke wurden als Konzentrationskurvenschar ins p,t-Diagramm eingezeichnet und durch Übertragung in ein Isothermendiagramm mit den Kurven von H. MOLLIER¹⁾ verglichen. Es zeigt sich dabei, daß unsere Werte bei niedrigen Temperaturen

¹⁾ Forsch.-Arb. Ing. 1909, Heft 63/64.

und Konzentrationen praktisch mit diesen übereinstimmen, daß jedoch bei höheren Temperaturen und Konzentrationen unsere Messungen etwas höhere Beträge liefern.

Der Grund dafür ist wohl in der experimentellen Anordnung von MOLLIER zu suchen: MOLLIER verwendet als Ammoniakgefäß einen Glaszylinder von etwa 300 cm³, der oben zur Einfüllung der



Ammoniaklösung mit Rohransatz versehen ist und mit Gummischlauch und Schraubenquetschhahn verschlossen wird; unten ist das Gefäß durch ein mit Quecksilber gefülltes Rohr direkt mit einem langen offenen Hg-Manometer verbunden. Als Dampfraum bei Einstellung des p, t -Gleichgewichts kommt bei diesem Apparat ein Volumen von 20 bis 70 cm³ in Frage, so daß ein elektromagnetischer Rührer erforderlich ist, um Verarmung der Oberfläche an NH₃ zu verhindern. Bei höherer Temperatur ändert sich wegen des viel höheren Partialdrucks des Ammoniaks dessen Konzentration in der flüssigen

Phase um merkliche Beträge. Rechnerisch schwer zu berücksichtigen ist bei den MOLLIER'schen Werten besonders die zeitliche Änderung der Ammoniakkonzentration infolge Undichtigkeit des Quetschhahnverschlusses, der während der Versuche, wie MOLLIER selbst bemerkt, nicht dicht zu halten pflegte.

B. Stickstofftetroxyd.

Die Dampfdrucke des Stickstofftetroxyds sind mehrfach bestimmt worden, zuletzt und wohl am zuverlässigsten von SCHEFFER und TREUB¹⁾ (Temperaturen von -23° bis $47,7^{\circ}$, zum Teil bis $158,2^{\circ}$).

Bezüglich der Dichten ist nicht viel bekannt; außerdem weichen die vorhandenen Angaben erheblich voneinander ab. GEUTHER²⁾ fand z. B. für 0° : 1,4935³⁾, THORPE⁴⁾ 1,4903, SCHEUER⁵⁾ 1,4905. Für höhere Temperaturen als 15° sind überhaupt keine Unterlagen vorhanden.

1. Vorbereitende Operationen.

a) Darstellung des N_2O_4 (Fig. 7).

Das benutzte N_2O_4 wurde in Anlehnung an das von GUY und DROUGININE⁶⁾ angegebene Verfahren durch Zusammenleiten von 2 Teilen NO und 1 Teil O_2 und Verflüssigung des Reaktionsproduktes in einem ganz aus Glas bestehenden Apparat⁷⁾ dargestellt und durch Fraktionierung gereinigt.

Der Apparat zur Darstellung des Rohgases (Fig. 7) bestand einerseits aus dem NO-Entwickler A, dem Hilfsmanometer B, dem Wäscher C, dem Hahn a, dem Blasenähler D, dem Glaswollrohr E und dem U-Rohr F, andererseits aus der O_2 -Bombe A', der Waschflasche C', dem Manometer B', dem Hahn a', dem Blasenähler D', dem Glaswollrohr E' und dem U-Rohr F'. Hinter F und F' vereinigten sich die NO- und die O_2 -Leitung in einem T-Stück, dessen dritter Schenkel zu einem mit Quarzscherben gefüllten Mischrohr G führte; darauf folgten die Abschmelzstelle 1, das Kondensationsgefäß H mit fast auf den Boden reichendem Ein-

¹⁾ Z. phys. Chem. 81 (1913), 308 ff.).

²⁾ Liebigs Ann. 245 (1888), 96–98.

³⁾ Messung mit der WESTPHAL'schen Wage.

⁴⁾ Vgl. LANDOLT-BÖRNSTEIN (1880), 309.

⁵⁾ Anz. d. Akad. d. Wiss., Wien 1911 Nr. 14 u. 1912 Nr. 5.

⁶⁾ S. MOSER, Die Reindarstellung von Gasen, S. 92.

⁷⁾ Vgl. MOSER, S. 91; die dort empfohlenen paraffinierten Korkstopfen, welche gegen N_2O_4 haltbar sein sollen, wurden trotz sorgfältiger Tränkung im Vakuum in kürzester Zeit von N_2O_4 -Gas völlig zerstört.

leitrohr, Hahn *b*, U-Rohr *J*, Hahn *c*, U-Rohr *K* und Hahn *d*. Der Kolben von *A* wurde zu $\frac{1}{3}$ mit konzentrierter NaNO_2 -Lösung, der Tropftrichter mit 50%iger H_2SO_4 gefüllt; in den Waschflaschen *C* und *C'* befanden sich mit konzentrierter Schwefelsäure reichlich begossene Raschigringe aus Glas; die Blasenähler *D* und *D'* enthielten ebenfalls eine kleine Menge konzentrierte Schwefelsäure; die U-Rohre *F* und *F'* standen in einem Bad von fester Kohlensäure in Aceton, um alle Bestandteile, die bei -80° kondensiert werden können, zu entfernen. Die Hähne wurden wegen der oxydierenden Wirkung der höheren Stickoxyde sämtlich mit einer kombinierten

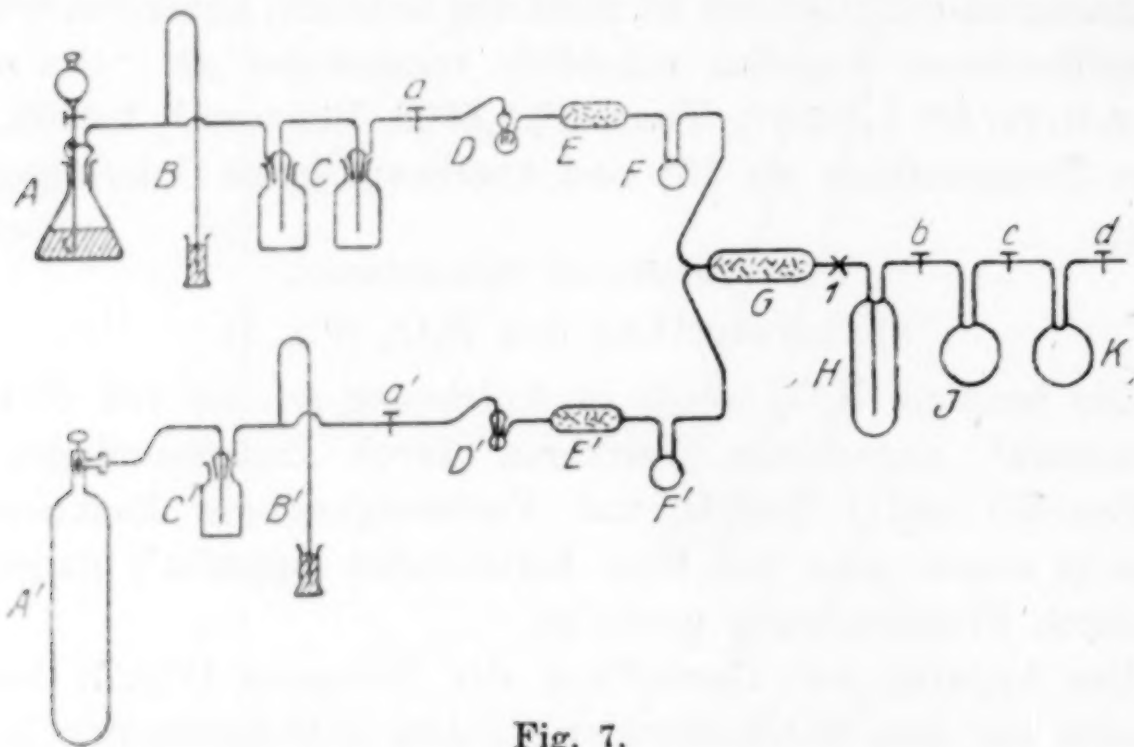


Fig. 7.

Schmierung aus zerflossenem P_2O_5 und Hahnfett versehen, und zwar derart, daß nur der Bezirk um die Bohrung mit Phosphorsäure in Berührung kam, die anderen Teile des Hahns dagegen mit Fett¹⁾ geschmiert wurden zum Schutze der Phosphorsäure gegen Feuchtigkeit der Luft. Phosphorsäure allein bewährte sich zur Schmierung nicht; sie zerfloß schnell und gab dann keinen vakuumdichten Abschluß mehr.²⁾

Zur Darstellung des Rohgases wurde folgendermaßen verfahren:

Die Apparatur wurde mit trockenem O_2 zur Beseitigung von Fremdgasen ausgespült, das Kondensationsgefäß *H* auf -30° gekühlt und die 50%ige H_2SO_4 tropfenweise zur Natriumnitritlösung gegeben. Den Sauerstoffstrom regulierten wir so, daß die Mengen

¹⁾ Das Fett wurde hergestellt nach einer Vorschrift von Stock aus einer Mischung von 1 Teil Bienenwachs mit 6—7 Teilen wasserfreiem Lanolin.

²⁾ Auch die bei den später beschriebenen Apparaten benutzten Hähne wurden in gleicher Weise geschmiert.

an NO und O₂ sich etwa wie 2:1 verhielten, was an den Blasen-
zählern *D* und *D'* geschätzt wurde; ein weiteres Maß für das
richtige Mischungsverhältnis gab uns die Temperatur des Misch-
rohrs *G*, die etwa 60—80° betragen mußte. Das N₂O₄ schied sich
in *H* zunächst als weiße Kristallmasse, später als hellbraune Flüssig-
keit ab, die, falls einmal Sauerstoffmangel herrschte, sich tief grün
färbte, aber durch Zugabe von O₂ schnell wieder braun wurde.
Die Kondensation konnte bei passender Kühlung und Einleit-
geschwindigkeit so geregelt werden, daß das N₂O₄ sich als klarer,
durchsichtiger, farbloser Körper, der in seinem optischen Verhalten
augenscheinlich an Eis erinnerte, an der Wand absetzte, während
um das Einleitrohr herum infolge der Kondensationswärme das
Kondensat geschmolzen blieb. Zum Zurückhalten der aus *H* ent-
weichenden giftigen Stickstofftetroxydgase wurde *J* auf —70° bis 80°
und *K* zum Fernhalten der Luftfeuchtigkeit mit flüssiger Luft ge-
kühlt. In der beschriebenen Weise wurden etwa 400 g N₂O₄ dar-
gestellt und endlich das Gefäß *H* durch Abschmelzen bei 1 vom
Mischrohr *G* getrennt.

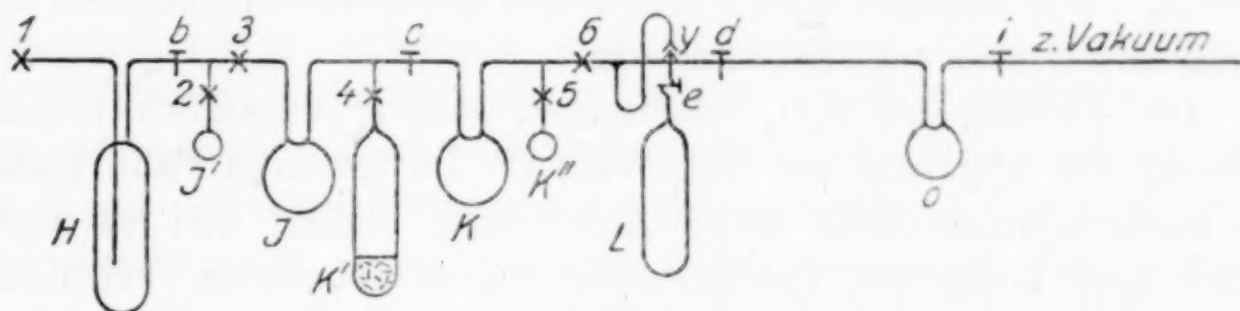


Fig. 8.

Reinigung des N₂O₄ (Fig. 8).

Der Reinigungsapparat bestand aus dem N₂O₄-Vorratsgefäß *H*, Hahn *b*, Kugelmölbchen *J'* mit Abschmelzstelle 2, Abschmelzstelle 3, großem U-Rohr *J*, mit P₂O₅ beschicktem langen Zylindergefäß *K'* mit Abschmelzstelle 4, Hahn *c*, großem U-Rohr *K*, Kugelmölbchen *K''* mit Abschmelzstelle 5, Abschmelzstelle 6 und N₂O₄-Wägegefäß *L* mit Hahn *e* und Normalschliff *y*, endlich Hahn *d*, der über ein U-Rohr *O*, das zum Schutze der Vakuumpumpen vor N₂O₄ mit flüssiger Luft gekühlt wurde, zum Vakuum führte.

Die Reinigung geschah wie folgt:

Das N₂O₄ in *H* wurde auf eine Temperatur etwas über dem Schmelzpunkt der Substanz, etwa auf —10°, gebracht und nach Öffnen sämtlicher Hähne *b*, *c* und *d* durch Evakuieren von Fremd-

gasen befreit. Zur Destillation des ersten Vorlaufs und zur gleichzeitigen Entfernung gelöster indifferenten Gase, im wesentlichen Sauerstoff, senkten wir das Kühlbad von *H* und kühlten *J* auf -70° . Nach Abschluß von *b* wurde das Bad von *J* entfernt und das etwa 20 cm^3 betragende Destillat von *J* nach *J'* destilliert, worin es durch Abschmelzen von 2 eingeschmolzen wurde. Die Hauptmenge N_2O_4 bis auf einen Rest von rund 20 cm^3 , der als Nachlauf in *H* verblieb, wurde unter denselben Bedingungen wie beim Vorlauf in das U-Rohr *J* destilliert, nach Abschmelzen von 3 in *K'* über P_2O_5 verdichtet und dort 12 Stunden lang getrocknet. Entsprechend wurde ein zweiter Vorlauf in *K''* gesammelt und eingeschmolzen sowie ein zweiter Nachlauf in *K'* zurückgelassen. Die nach dieser fraktionierten Destillation gewonnene Mittelfraktion wurde nach *L* destilliert und die Reinigungsapparatur bei 6 abgeschmolzen.

b) Füllung der Tensionspyknometer.

Infolge der lebhaften chemischen Einwirkung von N_2O_4 auf Hg konnte das „Tensionspyknometer mit Hg-Manometer“ nicht verwendet werden. Wir nahmen unsere Messungen daher ausschließlich in dem Gefäß mit Glasfedermanometer vor.

Die Füllung mit N_2O_4 unterschied sich grundsätzlich von der Füllung der Apparate mit NH_3 -Wasser. Im letzteren Falle konnte die Destillationsmethode keine Anwendung finden, und es waren daher dort besondere Umfüllvorrichtungen notwendig, bei denen Konzentrationsveränderungen während der Arbeit nicht eintreten konnten. Im vorliegenden Falle dagegen war die Füllung mittels Destillation nicht nur möglich, sondern sogar erwünscht, um aus den Messungen an den verschiedenen Fraktionen auf die Einheitlichkeit und Reinheit des gesamten Kondensats schließen zu können.

Der Füllapparat (Fig. 9) bestand aus dem Normalschliff *y*, durch den das N_2O_4 -Vorrats- und Wägegefäß *L* mit der Füllapparatur verbunden werden konnte, dem Hahn *d*, den Tensionspyknometern *M* und *M'*, die einerseits über den seitlichen Ansatz des Pyknometerhalses und den Hahn *f* bzw. *f'*, andererseits aber auch über den druckfesten Glaszylinder mit Abschlußhahn *g* bzw. *g'* mittels der Glasfeder *P* bzw. *P'* mit der Apparatur in Verbindung standen, dem kleinen Wägegefäß *N* mit Schliff *z* und Hahn *h*, den beiden durch Hahn *i* getrennten U-Rohren *O* und *O'*, dem Hahn *k*, dem Hilfsmanometer *Q* und endlich der Gegendruck-Reguliertvorrichtung *R* mit dem Brückenhahn *l* und den beiden auf der Tischplatte be-

festigten, schräg gebohrten Rillenhähnen m und n , die erlaubten, außerordentlich fein die gewünschten Drucke durch Verbindung mit dem Vakuum oder der Atmosphäre einzustellen. Die capillar ausgezogenen Stellen 7 und 7a sowie 8 und 8a dienten zum Abtrennen der gefüllten Apparate vom Füllsystem.

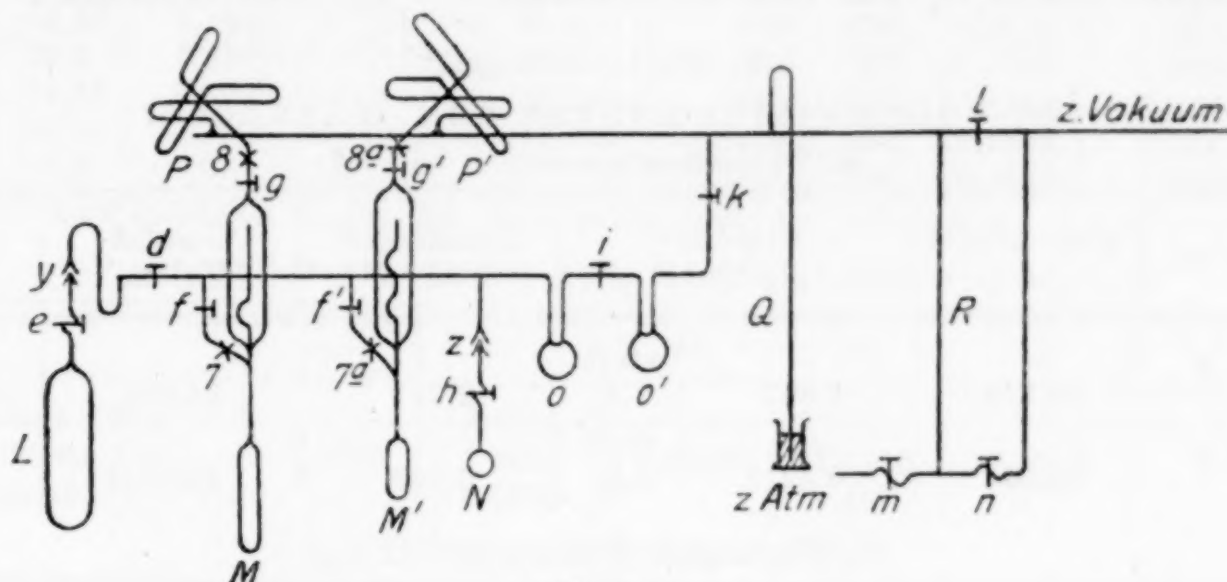


Fig. 9.

Zur Füllung der Pyknometer wurde der N_2O_4 -Vorrat in L gewogen,¹⁾ L mit y verbunden und die gesamte Apparatur bis an Hahn e hoch evakuiert. Dann wurde Hahn k geschlossen, der Pyknometerkörper A auf -20° gekühlt und e so schwach geöffnet, daß der Zeiger des Glasfedermanometers nicht erheblich ausschlug; nach Kompensation der Dampfspannung durch Gegendruck über m und g wurde e weiter geöffnet und schließlich das N_2O_4 bei etwa 150 mm Hg ins Pyknometer destilliert. Zur Bestimmung des Pyknometerfüllungsgrades bei 0° wurde die Destillation mehrmals unterbrochen und das Gefäß A mit Eis gekühlt, wobei durch Gegendruck die Glasfeder an der Nullmarke gehalten wurde. War der Pyknometerkörper bei 0° gerade gefüllt, so wurde die Destillation endgültig unterbrochen. Dazu schlossen wir e , f und g , kühlten A (unter entsprechender Regulierung des Gegendrucks) und O mit flüssiger Luft, schmolzen bei 8 und gleich darauf bei 7 ab und trennten somit das Pyknometer M vom Füllapparat. Nach Abschneiden der Schmelzkuppe oberhalb g und Aufsetzen einer Bremscapillare wurde A

¹⁾ Im Hinblick darauf, daß das P_2O_5 des Hahns e über das nach außen führende Ansatzrohr Feuchtigkeit aus der Luft anziehen und zerfließen konnte, wenn offene Verbindung mit der Atmosphäre bestand, schlossen wir für die Zeit, in der L sich nicht an der Apparatur befand, den entfetteten Schliff y mit einer gut passenden Schliffkappe ab. So erreichten wir, daß e während unserer Versuchsreihe sicher abschloß.

unter entsprechender Regelung des Gegendrucks langsam auf Zimmertemperatur erwärmt und bis zur Messung in einem großen Wasserbade aufbewahrt. Die im Rohrsystem verbliebene Menge N_2O_4 zwischen e und O wurde in N kondensiert und gewogen. Zum Schluß wurde auch L wieder gewogen und die Menge des luftfrei eingefüllten N_2O_4 aus den verschiedenen Wägungen errechnet.

2. Beobachtungen.

a) Volumbestimmungen und Wägungen:

α) Volumbestimmungen bei 18° .

| Pykn. | Pykn.-körper A | Capillar- pipette P | Manometer- feder F | Gesamt- Volum | |
|-------|---------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|---------------|
| a | 29,724 | 1,887 | statt 1,9 | 2,751 | 34,362 cm^3 |
| b | 14,062 | 0,9215 | statt 0,9 | 3,381 | 18,3645 „ |

β) Wägungen (Pyknometerfüllung).

| Pykn. | Gewichtsabnahme d. Vorratsgefäßes | Rest im Füllsystem | Redukt. d. Wägung auf leeren Raum | Wahres Gewicht der Füllung |
|-------|--------------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| a | 44,844 | 0,817 | -0,0060 | 44,021 g |
| b | 21,0515 | 0,5460 | -0,0029 | 20,5026 g |

b) Dichtemessung.

| | a | b |
|--|--------|---------------|
| N_2O_4 -Gewicht (Dampf + Flüssigkeit) : G' | 44,021 | 20,5026 g |
| Volum des Pyknometerkörpers . . . $A/18^\circ$ | 29,724 | 14,062 cm^3 |

| Pykn. | t^0 ¹⁾ | M_P ²⁾ | V_P/t^0 ¹⁾ | V_A/t^0 ¹⁾ | V/t^0 ¹⁾ | d ¹⁾ | g ¹⁾ | $G = G' - g$ ¹⁾ | $D/t^0 = \frac{G}{V/t^0}$ |
|-------|---------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|-------------------|----------------------------|---------------------------|
| a | 3,2 | 1,95 | -0,05 | 29,713 | 29,663 | 0,00160 | 0,0075 | 44,0135 | 1,4838 |
| a | 6,0 | 1,836 | 0,064 | 715 | 29,779 | 184 | 84 | 0126 | 1,4780 |
| a | 10,3 | 1,656 | 0,242 | 718 | 29,960 | 219 | 96 | 0114 | 1,4688 |
| a | 12,45 | 1,553 | 0,345 | 720 | 30,065 | 240 | 0,0103 | 0107 | 1,4636 |
| b | 12,45 | 0,96 | -0,06 | 14,060 | 14,000 | 240 | 105 | 20,4921 | 1,4637 |
| a | 15,2 | 1,419 | 0,478 | 29,722 | 30,200 | 270 | 112 | 44,0098 | 1,4569 |
| b | 15,2 | 0,900 | 0,— | 14,061 | 14,061 | 270 | 116 | 20,4910 | 1,4573 |
| a | 17,55 | 1,310 | 0,586 | 29,724 | 30,310 | 296 | 120 | 44,0090 | 1,4515 |
| b | 17,55 | 0,850 | 0,051 | 14,062 | 14,113 | 296 | 126 | 20,4900 | 1,4518 |
| a | 19,9 | 1,193 | 0,702 | 29,725 ₅ | 30,427 ₅ | 326 | 128 | 44,0082 | 1,4458 |
| b | 19,9 | 0,798 | 0,104 | 14,063 | 14,167 | 326 | 137 | 20,4889 | 1,4463 |
| a | 21,15 | 1,130 | 0,765 | 29,726 ₅ | 30,491 ₅ | 340 | 130 | 44,0080 | 1,4433 |
| b | 21,05 | 0,771 | 0,132 | 14,063 | 14,195 | 339 | 141 | 20,4885 | 1,4433 |
| a | 22,4 | 1,076 | 0,818 | 29,727 ₅ | 30,545 | 357 | 136 | 44,0074 | 1,4407 |
| b | 22,4 | 0,745 | 0,159 | 14,063 ₅ | 14,222 ₅ | 357 | 148 | 20,4878 | 1,4405 |
| a | 25,05 | 0,939 | 0,954 | 29,729 | 30,683 | 394 | 145 | 44,0065 | 1,4342 |
| b | 25,05 | 0,685 | 0,220 | 14,064 ₅ | 14,284 ₅ | 394 | 161 | 20,4865 | 1,4342 |
| a | 27,50 | 0,824 | 1,069 | 29,731 | 30,800 | 430 | 154 | 44,0056 | 1,4288 |
| b | 27,45 | 0,630 | 0,276 | 14,065 ₅ | 14,341 ₅ | 430 | 173 | 20,4853 | 1,4284 |

¹⁾ Vgl. S. 9.

²⁾ M_P = Marke an der Capillarpipette P .

| Pykn. | t° | M_P | V_P/t° | V_A/t° | V/t° | d | g | $G = G' - g$ | $D/t^{\circ} = \frac{G}{V/t^{\circ}}$ |
|-------|-------------|-------|--------------------|---------------------|---------------------|---------|--------|--------------|---------------------------------------|
| a | 29,95 | 0,698 | 1,194 | 29,733 | 30,927 | 470 | 162 | 44,0048 | 1,4229 |
| b | 29,95 | 0,574 | 0,334 | 14,066 | 14,400 | 470 | 187 | 20,4839 | 1,4225 |
| a | 34,8 | 0,440 | 1,450 _s | 29,736 _s | 31,187 | 570 | 182 | 44,0028 | 1,4109 |
| b | 34,8 | 0,458 | 0,452 | 14,068 | 14,520 | 570 | 220 | 20,4806 | 1,4105 |
| a | 39,85 | 0,142 | 1,747 | 29,740 | 31,487 | 690 | 200 | 44,0010 | 1,3974 |
| b | 39,9 | 0,332 | 0,582 | 14,069 _s | 14,651 _s | 690 | 258 | 20,4768 | 1,3976 |
| b | 44,85 | 0,205 | 0,712 _s | 14,071 _s | 14,784 | 827 | 297 | 20,4729 | 1,3848 |
| b | 48,95 | 0,100 | 0,820 | 14,073 | 14,893 | 0,00954 | 383 | 20,4693 | 1,3745 |
| b | 55,4 | -0,09 | 1,012 _s | 14,075 | 15,087 _s | 0,01220 | 0,0402 | 20,4624 | 1,3562 |

Extrapolation ergibt für $D_{0^{\circ}}$: 1,4906 und für $D_{60^{\circ}}$ 1,3435.

b') Dichten von N_2O_4 aus der Literatur.

| | -5° | 0° | 5° | 10° | 15° |
|-------------------|--------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| THORPE 1880 | | 1,4903 | | | |
| GEUTHER 1888 | 1,5035 | 1,4935 | 1,4880 | 1,4770 | 1,4740 |
| SCHEUER (1911/12) | | 1,4905 | | 1,4677 | |

c) Dampfdruckmessung.

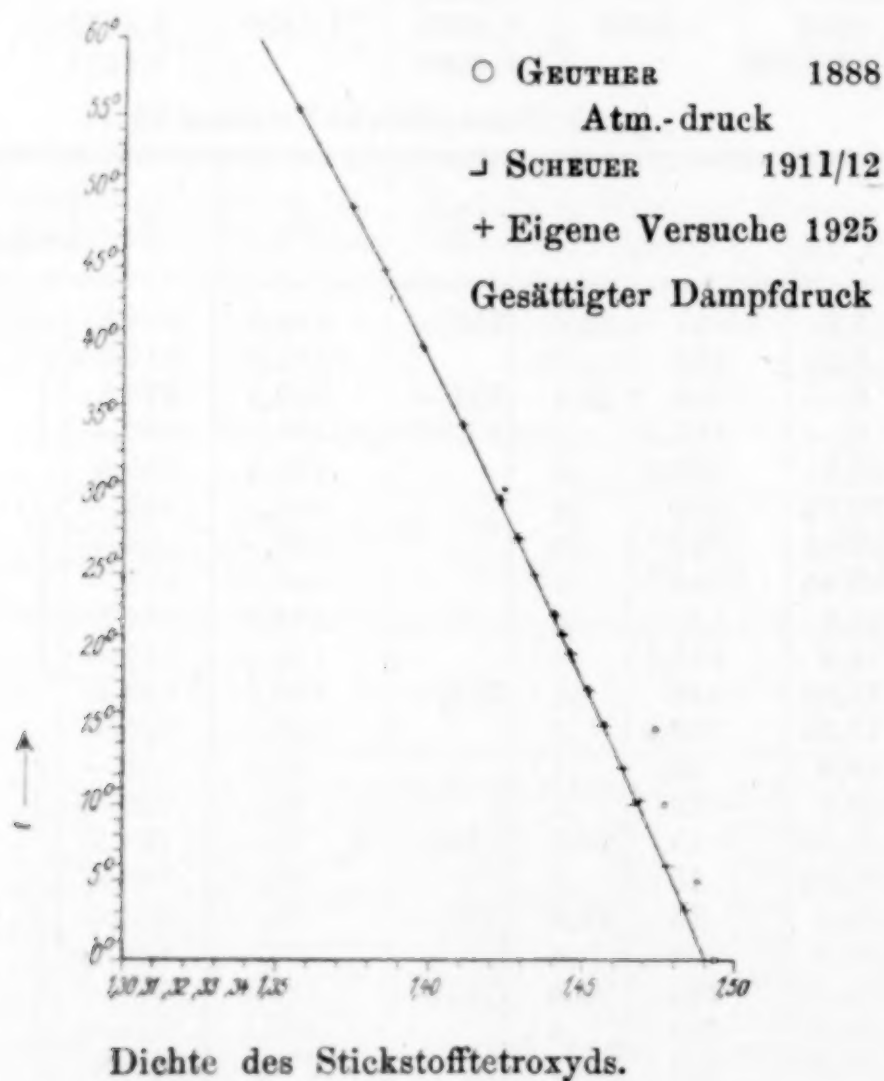
| Pykn. | t° | m_t | t_t | b_0 | m_0 | p | p nach SCHEFFER u. Tr. |
|-------|-------------|--------|-------|-------|---------|--------|-----------------------------|
| a | 3,2 | -437 | 19,6 | 755,— | - 435,5 | 319,5 | |
| b | 3,15 | 439 | 7 | | 437,5 | 317,5 | |
| a | 6,— | 385 | 21,1 | 754,— | 383,5 | 370,5 | 362 |
| b | 6,— | 386,5 | ,1 | | 385,— | 369,— | |
| a | 10,3 | 299,5 | ,8 | | 298,5 | 455,5 | |
| b | 10,25 | 302 | ,8 | | 301,— | 453,— | 498 |
| a | 12,45 | 247 | ,6 | | 246,— | 508,— | |
| b | 12,45 | 244 | ,65 | | 243,— | 511,— | |
| a | 15,2 | 175 | ,8 | | 174,5 | 579,5 | 571 |
| b | 15,2 | 178,5 | ,8 | | 178,— | 576,— | |
| a | 17,55 | 110 | ,4 | 753,— | 109,5 | 643,5 | |
| b | 17,55 | 108,5 | ,4 | | 108,— | 645,— | 715 |
| a | 19,9 | 31 | ,1 | | 31,— | 722,— | |
| b | 19,9 | -33 | ,1 | | - 33,— | 720,— | |
| a | 21,05 | +15 | 23,0 | 749,5 | + 15,— | 764,5 | 804 |
| b | 21,05 | 16 | ,0 | | 16,— | 765,5 | |
| a | 22,4 | 53 | 21,4 | 753,— | 53,— | 806,— | |
| b | 22,4 | 52 | ,4 | | 52,— | 805,— | 905 |
| a | 25,05 | 164 | 23,6 | 749,5 | 163,5 | 914,— | |
| b | 25,05 | 164 | ,4 | | 163,5 | 913,— | |
| a | 27,50 | 271 | 24,2 | | 270,— | 1019,5 | 1131 |
| b | ,45 | 267 | ,15 | | 266,— | 1015,5 | |
| a | 29,95 | 387 | ,4 | 750,— | 385,5 | 1135,5 | |
| b | ,95 | 383 | ,4 | | 381,5 | 1131,5 | 1397 |
| a | 34,8 | 655 | ,2 | | 652,5 | 1402,5 | |
| b | ,8 | 656 | ,2 | | 653,5 | 1403,5 | |
| a | 39,85 | 991 | ,5 | | 987,— | 1737,— | 1730 |
| b | 40,— | 1005,5 | ,5 | | 1001,5 | 1751,5 | 1743 |
| a | 44,8 | 1380 | ,0 | 748,— | 1374,— | 2122,— | 2121 |
| b | ,85 | 1386 | ,0 | | 1380,— | 2128,— | |
| a | 48,7 | 1749 | ,6 | | 1742,— | 2490,— | 2478 |
| b | ,95 | 1781 | ,6 | | 1774,— | 2522,— | |

Mit Kompressionsmanometer.

| Pykn. ¹⁾ | t^0 ¹⁾ | L_n ¹⁾ | M ¹⁾ | π_t ¹⁾ | t_t ¹⁾ | π_0 ¹⁾ | Q ¹⁾ | V_L ¹⁾ | V_Z ¹⁾ | V_{LZ} ¹⁾ | t_w ¹⁾ | V/t_w ¹⁾ | p' ¹⁾ | p ¹⁾ | p extrapol. nach Sch. u. Tr. |
|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|---------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|-------------------|---|
| δ | 55,4° | L_1 | 0,57 | 536 | 23,5° | 534 | 129,67 | 12,713 | 9,577 | 22,290 | 23,5 | 22,293 | 2727 | 3261 | 3237 |
| b | 60,1° | L_2 | 0,61 | 529 | 23,5° | 527 | 69,22 | 12,753 | 5,112 | 17,865 | 23,5 | 17,867 | 3403 | 3930 | 3870 |

3. Graphische Darstellung.

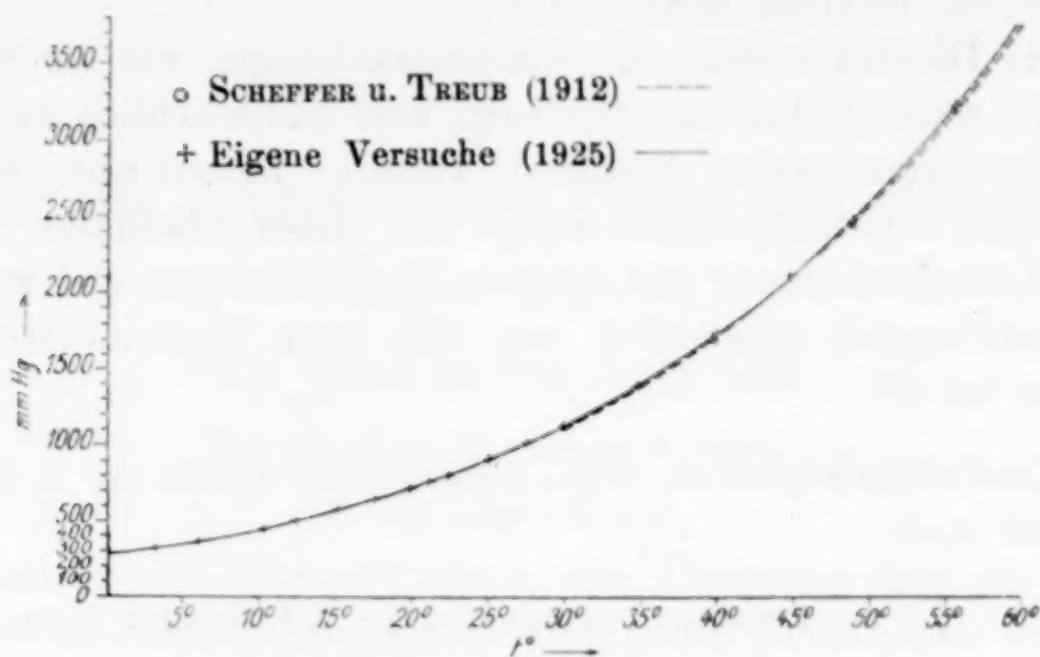
Die im Abschnitt 2 tabellarisch enthaltenen Werte wurden als D, t -Diagramm bzw. als p, t -Diagramm dargestellt.



Der Vergleich der von uns gefundenen Dampfdrucke mit den Angaben von SCHEFFER und TREUB zeigt eine gute Übereinstimmung beider Meßergebnisse.

¹⁾ Vgl. S. 11.

Die wenigen aus der Literatur bekannten Dichten stimmen mit Ausnahme der Werte von GEUTHER für 0° gut, für 10° einiger-



Dampfdruck des Stickstofftetroxyds.

maßen mit unseren überein. Eine Extrapolation der bisher bekannten Daten auf höhere Temperaturen erwies sich wegen der Krümmung der D, t -Kurve als unmöglich.

III. Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Dichten und Dampfdrucken, auch für höhere Drucke, ausgearbeitet und die Einrichtung von 2 Arten von Tensionspyknometern beschrieben, eines Tensionspyknometers mit Hg-Manometer und eines solchen mit Glasfedermanometer.

Zur genauen und bequemen Messung höherer Drucke wurde ein Kompressionsmanometer konstruiert und beschrieben.

Mit diesen Hilfsmitteln wurden zugleich die Dichten und die Dampfdrucke wäßriger Ammoniaklösungen mit ungefähr 20, 30, 40 und 50% NH_3 einerseits und von flüssigem Stickstofftetroxyd andererseits für das Temperaturgebiet von 0° bis 60° bestimmt und die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die erhaltenen Werte wurden mit denen der Literatur verglichen.

Unsere Dampfdruckwerte zeigen durchweg gute Übereinstimmung mit denen der Literatur. Für Ammoniaklösungen decken sie sich im Temperaturgebiet von 0° bis 50° und bei Konzentrationen bis 35% hinauf mit denen von H. MOLLIER, im höheren Temperaturgebiet bis 60° und bei höheren Konzentrationen bis 50% NH_3 weichen sie maximal um etwa +7,5% davon ab. Für Stickstoff-

tetroxyd decken sich unsere Werte mit denen von SCHEFFER und TREUB zwischen 0° und 45° völlig, darüber, bis 60°, beträgt die Abweichung maximal etwa + 1,5%.

Die Dichten sowohl für Ammoniaklösungen wie für Stickstofftetroxyd waren bisher nur vereinzelt und hauptsächlich zwischen 0° und Zimmertemperatur bestimmt worden. Soweit aber überhaupt Messungen vorliegen, stehen einige der bisher bekannten Werte in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen und zwar beim Ammoniakwasser namentlich um 15°, beim Stickstofftetroxyd besonders bei 0°.

Ludwigshafen a. Rh., Laboratorium Oppau der I. G.-Farbenindustrie A.-G.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. September 1926.

Über das ternäre System Kupfer–Zink–Mangan.

Von OTTO HEUSLER.

Mit 8 Figuren im Text und 3 Tafeln.

Die binären Legierungsreihen.

1. Kupfer–Zink.

TAMMANN und HANSEN¹⁾ haben eine Übersicht über die Untersuchungen des Zustandsdiagramms der Cu–Zn-Legierungen bis 1924 gegeben. Neuere Untersuchungen brachten einige geringfügige Änderungen des Diagramms.

1. R. GENDERS und R. L. BAILEY²⁾ fanden, daß nach hinreichend langem Tempern der gesättigte α -Mischkristall bei 900° einen Zn-Gehalt von 33% und bei 300° von 39% besitzt.

2. T. MATSUDA³⁾ zeigte, daß die Löslichkeit von β - in den γ -Mischkristallen mit sinkender Temperatur abnimmt; aus bei 420° noch homogenen γ -Mischkristallen mit 41,37% Cu waren bei 400° zahlreiche kleine β -Kristalle ausgeschieden.

3. Die Temperatur der δ -Eutektoidale, die früher zu 450° angenommen wurde, wurde von D. JITSUKA⁴⁾ zu 550° bestimmt; dieser Befund wurde im folgenden bestätigt.

4. Der β -Umwandlung kommen nach T. MATSUDA³⁾ als einer Reaktion in homogener Phase keine Gleichgewichtslinien in einem Diagramm heterogener Gleichgewichte zu. Auf das Vorhandensein dieser Reaktion wurde durch eine gestrichelte Linie hingewiesen (Fig. 2). Erwähnt sei noch, daß T. MATSUDA³⁾ und IMAI⁵⁾ für die γ -Mischkristalle eine der β -Umwandlung analoge fanden, die sich zwischen 260 und 280° im γ -Mischkristall ohne Änderung des Kornes vollzieht.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 137.

²⁾ Journ. Inst. Met. 33 (1925), 213.

³⁾ Science Reports 11 (1922), 223.

⁴⁾ Memoirs of the College of Science Kyoto Imp. Univ. Serie A, 8. Sep. (1925).

⁵⁾ Science Reports 11 (1922), 313.

2. Mangan-Kupfer.

Das Zustandsdiagramm der Mn-Cu-Legierungen ist von SAHMEN¹⁾ und von ZEMCZUZY, URASOW und RYKOWSKOW²⁾ ausgearbeitet worden. In neuerer Zeit wurde durch Röntgenuntersuchungen die lückenlose Mischbarkeit beider Metalle in Frage gestellt. PATTERSON³⁾ fand, daß von mehr als 50% Mn an schwache Interferenzstreifen auftreten, die einem andern Gitter zuzuschreiben sind, als dem durch Eintritt von Mn-Atomen aufgeweiteten flächenzentriert-kubischen Gitter des Kupfers. Da zudem von 30 bis 90% Mn nahezu keine Aufweitung des Cu-Gitters mehr stattfindet, schloß er, daß von 35% Mn an eine Mischungslücke auftreten müsse.

In der Tat sprechen auch die metallographischen Befunde für das Auftreten einer Mischungslücke im festen Zustand von etwa 35% Mn an.

Im Schliffbild von Schmelzen mit mehr als 35% Mn erkennt man nach Ätzen mit Chlorwasser dunkle, primär ausgeschiedene, dendritisch ausgebildete Nadeln in einer hellen, nicht homogenen Grundmasse. Nach 10stündigem Tempern bei 850—900° wird die Grundmasse homogen, und die Menge der dendritischen Nadeln, die mit wachsendem Mn-Gehalt zunimmt, hat etwas abgenommen. Nach weiterem bis 60stündigem Tempern bleibt die Menge der dunklen Dendriten unverändert.

Kühlt man die Proben sehr langsam ab und tempert sie noch einige Stunden bei 500°, so zeigen die Dendriten eine eutektoide Zerfallsstruktur (siehe Figur 1, Tafel 1). Nach Tempern oberhalb 700° werden die Dendriten wieder homogen. Auf der Differentialabkühlungskurve eines Regulus mit 65% Mn wurde bei etwa 650° ein schwacher thermischer Effekt gefunden.

Durch Diffusionsversuche konnten die an Schmelzen gemachten Beobachtungen bestätigt werden. Ein Stück aluminothermisch hergestelltes Mangan von 4—5 mm Durchmesser wurde in Cu-Pulver eingebettet und das Ganze unter etwa 2000 kg/cm² zu einer Pastille gepreßt. Nach 8stündigem Tempern bei 850° war das ursprüngliche Mangankorn von einem etwa 1/4 mm breiten Diffusionssaum umgeben, dessen graue Farbe kontinuierlich in die rote des Kupfers überging. Zwischen diesem Cu-reichen Saum und dem Mn-reichen

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 1.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 57 (1908), 253.

³⁾ *Physikal. Review* [2] 23 (1924), 552.

Kern bestand eine scharfe Grenze. Der Mn-reiche Teil wies, da die Pastille langsam gekühlt war, eine eutektoide Zerfallsstruktur auf, die durch Ätzen mit Chlorwasser sichtbar wurde.

Gemäß dem Befunde von WESTGREN und PHRAGMÉN,¹⁾ die durch Röntgenaufnahmen nachwiesen, daß ein von 1000° abgeschrecktes, aluminothermisch hergestelltes Mangan ein anderes Gitter besitzt als ein langsam gekühltes, wird man geneigt sein, den reversiblen eutektoiden Zerfall des manganreichen Mischkristalls auf eine polymorphe Umwandlung des Mangans zurückzuführen. An vakuumdestilliertem oder elektrolytisch dargestelltem Mangan konnten allerdings WESTGREN und PHRAGMÉN die bei 1000° beständige Modifikation durch Abschrecken nicht erhalten, was sie jedoch durch die Annahme erklären, daß bei reinem Mn die Umwandlung durch Abschrecken nicht übersprungen werden kann.

Für das Auftreten einer Mischungslücke von 35% Mn anspricht auch der Befund von E. VADERS,²⁾ daß zwischen 31,5 und 35,0% Mn das Potential von Mn–Cu-Legierungen in 0,05 mol-MnCl₂-Lösung gegen Cu von 0,125 Volt sprunghaft auf 0,732 Volt steigt. Nach 5stündigen Tempern bei 800° zeigten die Legierungen auf einige 0,001 Volt genau die gleiche Spannung. Beim Stehen in der Lösung nahm die Spannung nahezu auf Cu-Spannung ab, ein Zeichen dafür, daß unedlere Stellen der Oberfläche durch die Einwirkung des Elektrolyten veredelt wurden.

3. Mangan–Zink.

Die Mangan–Zink-Legierungen wurden von P. SIEBE³⁾ untersucht. Die von 12% Mn an beginnende Mischkristallreihe konnte nur bis zu 50% Mn verfolgt werden, da bei noch höherem Mn-Gehalt das Schmelzintervall der Legierungen oberhalb ihres Siedepunkts liegt.

Diese Mischkristallreihe reicht nicht bis zum reinen Mangan. Wenn die Mischbarkeit bis zum reinen Mn reichen sollte, so wäre zu erwarten, daß beim Erhitzen von Mn in ungesättigten Mischkristallen jener Reihe der Zinkgehalt nach der Mitte des Mangankorns zu gleichmäßig zunimmt. Es wurde jedoch gefunden, daß ein Mn-Korn von etwa 5 mm Durchmesser, eingebettet in einem Mn–Zn-Mischkristallregulus von 40% Mn nach 3stündigem Tempern bei

¹⁾ *Z. f. Physik* 33 (1925), 777.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 121 (1922), 193.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 108 (1919), 161.

750° mit einem etwa $\frac{1}{4}$ mm breiten Saum einer neuen Kristallart umgeben war, die nach langsamer Abkühlung Zerfallsstrukturen zeigte. Durch Abschrecken von 750° wurde der Zerfall unterdrückt und nach Ätzen mit 10%iger Ammoniumpersulfatlösung hob sich jene neue Kristallart, die von dem Ätzmittel am wenigsten angegriffen wurde, scharf begrenzt von dem stark angegriffenen Kern des ursprünglichen Mn-Korns sowie auch von dem dunkel geätzten Zn-reichen Mischkristall ab. (Fig. 2, Tafel 1.)

Das ternäre System Cu-Zn-Mn.

Die Mn-reichen Legierungen bis 50% Mn wurden aus folgenden Gründen nicht untersucht.

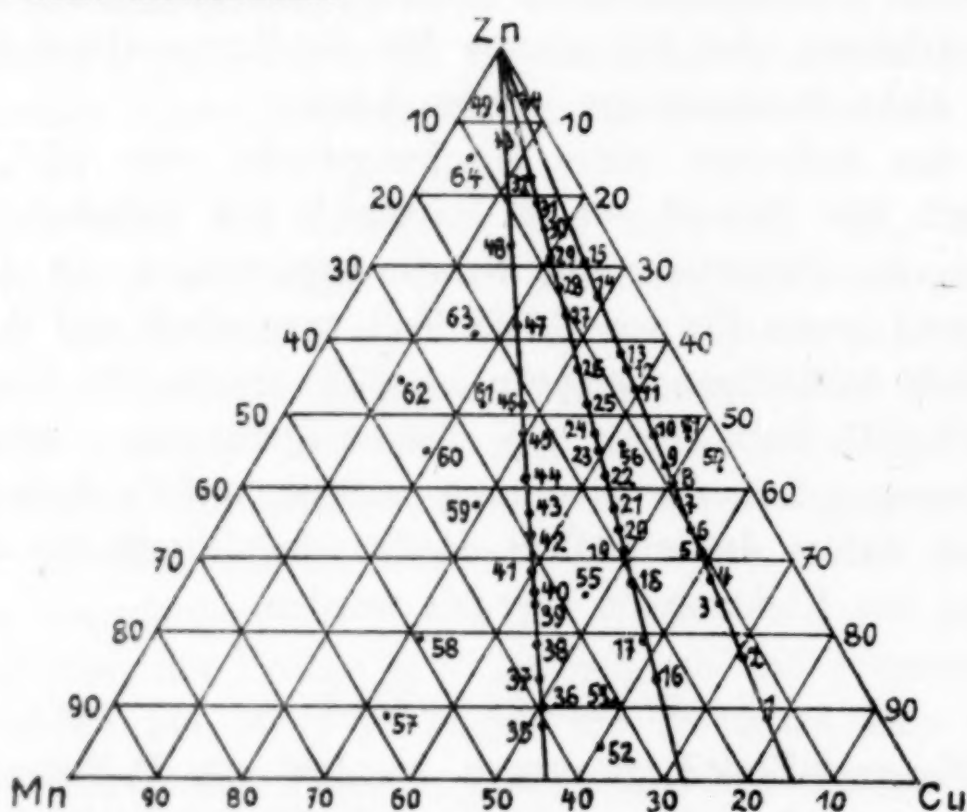


Fig. 1.

1. Der Dampfdruck des Zinks in den Schmelzen dieses Gebietes ist größer als der Luftdruck.

2. Der Einfluß der Beimengungen, die das aluminothermisch hergestellte Mn enthält, ist sehr groß.

3. Außerdem wirken die Mn-reichen Schmelzen bekanntlich außerordentlich stark auf die Schmelztiegel.

In Figur 1 sind die drei untersuchten Schnitte im Konzentrationsdreieck eingezeichnet und die außerdem untersuchten Legierungen angegeben.

Analysiert wurden die Schmelzen der Tabelle 1, indem der Mn-Gehalt durch Titration mit Permanganat, der Cu-Gehalt auf elektrolytischem Wege bestimmt wurde.

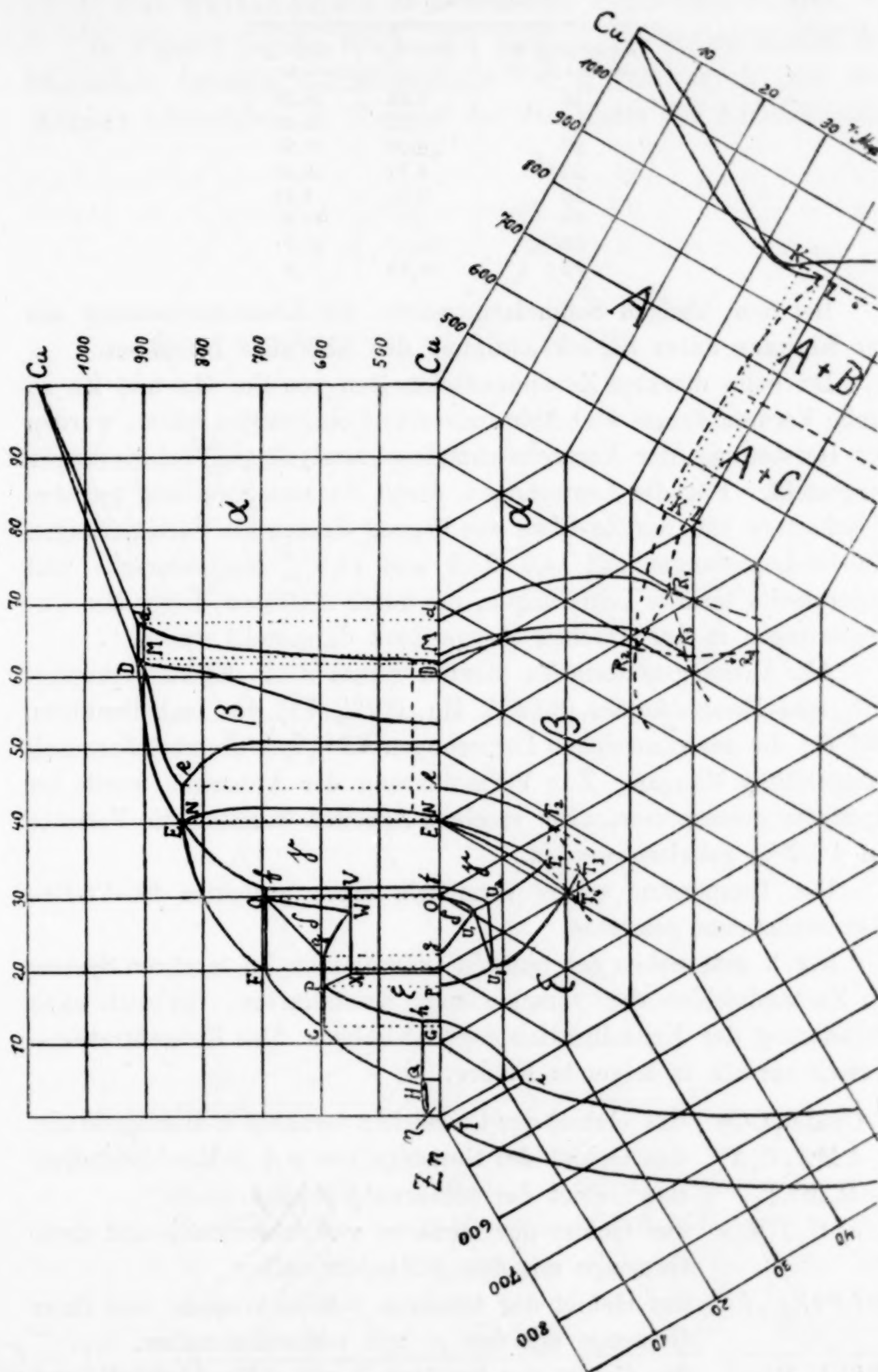


Fig. 2.

Tabelle 1.

| Legierung Nr. | Mn % | Cu % |
|---------------|-------|-------|
| 10 | 7,65 | 44,20 |
| 18 | 20,22 | 52,63 |
| 22 | 16,06 | 41,91 |
| 27 | 9,77 | 26,33 |
| 33 | 2,91 | 8,36 |
| 48 | 11,6 | 14,9 |
| 58 | 50,1 | 29,3 |
| 62 | 34,95 | 11,2 |

Bei den übrigen Schmelzen wurde die Zusammensetzung aus der Einwage unter Berücksichtigung des Abbrands berechnet.

Da beim direkten Zusammenschmelzen von Cu, Mn und Zn zu große Verdampfungs- und Abbrandverluste eingetreten wären, wurden zur Herstellung der Versuchsschmelzen analysierte Vorlegierungen hergestellt. Für die Legierungen, deren Zusammensetzung auf den 3 Schnitten von der Zn-Ecke aus liegen, dienten als Vorlegierungen Mn-Cu-Legierungen mit 14,6, 28,2 und 44,2% Mn einerseits und andererseits ternäre Legierungen, die durch Auflösen dieser Mn-Cu-Legierungen in der 4fachen Menge Zink dargestellt waren.

Als Ausgangsmaterialien dienten reines Zink, Elektrolytkupfer, 30%iges Mangankupfer (30,3% Mn, 0,6% Fe) der Isabellenhütte, und für die manganreichen Legierungen 97%iges aluminothermisch dargestelltes Mangan. Zur Verminderung des Abbrands wurde im H_2 -Strom geschmolzen. Bei raschem Arbeiten konnten die Verluste auf 1—2% gehalten werden.

Die Temperatur wurde mittels eines geeichten Pt-Pt/Rh-Thermoelements gemessen.

Fig. 2 gibt neben den binären Diagrammen im ternären System die Zustandsfelder der verschiedenen Kristallarten, die sich nach Beendigung der Kristallisation gebildet haben. Das Konzentrationsdreieck zerfällt in folgende Felder:

1. $Cu d R_1 L Cu$ das Gebiet der Cu-reichen ternären α -Mischkristalle.
2. $d M R_3 R_1 d$ das Gebiet der Gemenge von $\alpha + \beta$ -Mischkristallen.
3. $R_3 M e T_2$ das Gebiet der ternären β -Mischkristalle.
4. $e f U_2 T_1 T_2 e$ das Gebiet der ternären γ -Mischkristalle und ihrer Gemenge mit den β -Mischkristallen.
5. $f P U_3 U_2 f$ das Gebiet der ternären δ -Mischkristalle und ihrer Gemenge mit den γ - und ϵ -Mischkristallen.
6. $T_3 U_3 P Z n i$ das Gebiet der ternären ϵ - und η -Mischkristalle und ihrer Gemenge miteinander.

1. Das Zustandsfeld der ternären α -Mischkristalle.

In Figur 3 ist die Fläche des Beginns der Kristallisation der Cu-reichen ternären α -Mischkristalle CuDR_2KCu durch ihre Isothermen beschrieben, in Figur 4 die des Endes der Kristallisation

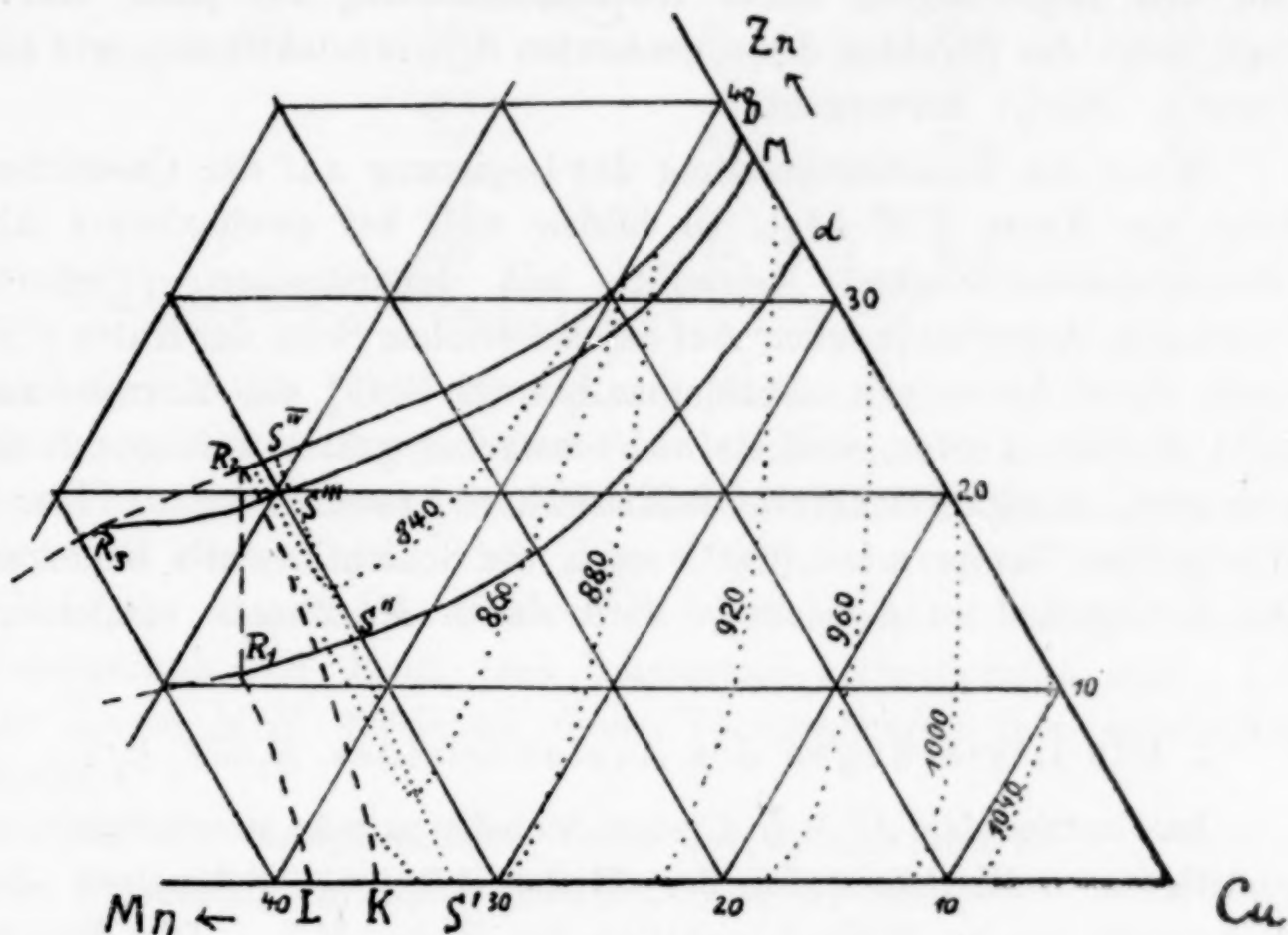


Fig. 3.

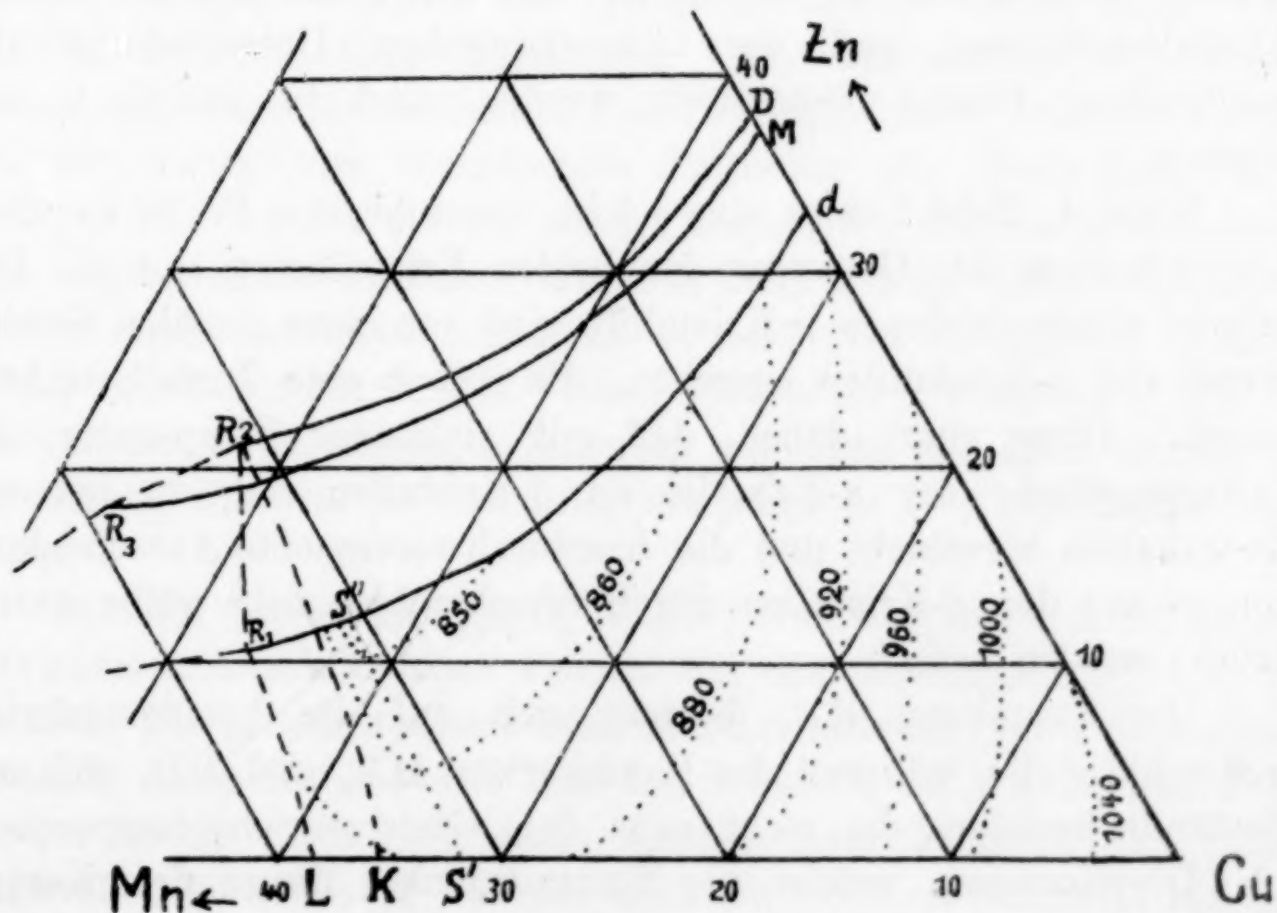


Fig. 4.

$Cu dR_1 LCu$. Beide Flächen berühren sich in einem Tal, dessen Minimumpunkte auf der Kurve $S^I S^{II} S^{III} S^{IV}$ liegen und das von höheren Cu-Gehalten zu niedrigeren Temperaturen fällt. Auf der Minimumkurve betrug das Mittel der Kristallisationsintervalle 20° ; das Schliffbild von Legierungen, deren Zusammensetzung auf jener Kurve liegt, zeigt die Struktur des sogenannten Scheineutektikums, wie aus Figur 3, Tafel 1 hervorgeht.

Wenn die Zusammensetzung der Legierung auf der Cu-reichen Seite der Kurve $S^I S^{II}$ liegt, so bilden sich bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit Kristallite mit dendritischen, primären, Cu-reichen Ausscheidungen. Auf der Mn-reichen Seite der Kurve $S^I S^{II}$ treten beim Ätzen mit ammoniakalischem $CuCl_2$ die Korngrenzen nicht deutlich hervor, weil sie viel schwächer geätzt werden, als die primären, manganreicheren, dendritischen Ausscheidungen. Durch 10stündiges Tempern bei 800° werden die Schichtkristalle homogen. Die Korngröße des α -Messings wird durch Mn-Zusatz verkleinert.

2. Die Legierungen des Zustandsfeldes $R_1 deT_2 R_2 R_1$.

Im Zustandsfeld $dDR_2 R_1 d$ setzen sich die primär ausgeschiedenen gesättigten α -Mischkristalle der Reihe dR_1 mit Schmelzen der Reihe DR_2 um zu β -Mischkristallen der Reihe MR_3 . Die Koordinaten der Raumkurven dR_1 , MR_3 und DR_2 , die auf Grund der Abkühlungskurven und der mikroskopischen Untersuchung abgeschreckter Proben festgestellt wurden, sind in Tabelle 2 angegeben.

Figur 4, Tafel 1 zeigt eine solche abgeschreckte Probe aus dem Zustandsraum der Gemenge der beiden Kristallarten $\alpha + \beta$. Die primär ausgeschiedenen α -Kristallite sind von einer dunklen Grundmasse von β -Kristalliten umgeben, die jedoch eine Zerfallsstruktur zeigen. Diese rührt daher, daß mit sinkender Temperatur die Sättigungsfläche der α -Kristalle an β -Kristallen sich zu höheren Zn-Gehalten verschiebt und die hierdurch verursachte Ausscheidung von α - aus den β -Kristallen durch Abschrecken nicht völlig unterdrückt werden kann.

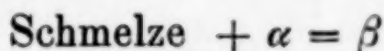
Die Raumkurve dR_1 bezieht sich auf die homogenisierten α -Mischkristalle, während die Raumkurven MR_3 und DR_3 sich auf Zustände beziehen, die nicht ganz dem Gleichgewicht entsprechen.

Die Konoden, welche die Zustandspunkte dieser drei Kurven verbinden, sind, wie gewöhnlich, nicht bestimmt worden.

Tabelle 2.

| Raumkurve | Temperatur | Cu % | Mn % | Zn % |
|-----------|------------|------|------|------|
| dR_1 | 856 | 66 | 11 | 23 |
| | 848 | 61 | 24 | 15 |
| | 845 | 57 | 30,5 | 12,5 |
| MR_3 | 844 | 59,7 | 10,3 | 29 |
| | 826 | 55 | 22 | 23 |
| | 825 | 50,5 | 29,5 | 20 |
| DR_2 | 844 | 60 | 10 | 30 |
| | 826 | 54 | 21 | 25 |
| | 824 | 49 | 29,3 | 21,7 |

Die Reaktion



verläuft von der Linie dD bis zur Minimumkurve $S^{\text{II}}S^{\text{IV}}$ bei Temperaturen, die mit wachsendem Mn-Gehalt um 85° abnehmen. Auf den Abkühlungskurven aus dem Gebiet $dDS^{\text{IV}}S^{\text{II}}$ beobachtet man zunächst einen Knick, der dem Beginn der Ausscheidung der α -Kristalle entspricht. Diesem Knick folgt eine haltepunktartige Verzögerung, die durch jene Umsetzung hervorgerufen wird. Auf der Kurve MS^{III} erreichen diese Verzögerungen ihre maximalen Werte.

Auf der manganreichen Seite der Minimumkurve $S^{\text{II}}S^{\text{IV}}$ findet jene Umsetzung in einem größeren Intervall statt.

Etwa von der Kurve KR_2 an beobachtet man in den Schliffbildern das Auftreten der den manganreichen B-Mischkristallen des Mn–Cu entsprechenden Kristallart. Mit wachsendem Zn-Gehalt heben sich diese dendritischen Nadeln infolge ihrer helleren Farbe von der braungrauen Grundmasse deutlicher ab. Beim Ätzen mit $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ werden sie viel stärker angegriffen als die Grundmasse und werden daher schwarz. Figur 5, Tafel 2 zeigt diese schwarzen, primär ausgeschiedenen B-Nadeln in der nicht homogenen Grundmasse von α -Mischkristallen. Nach 60stündigem Tempern (Figur 6, Tafel 2) ist die Grundmasse homogen geworden und nach langsamer Abkühlung sind die B-Kristalle größtenteils in $C + \alpha$ -Kristalle zerfallen.

In dem Gebiet $R_1R_2R_3R_4$ (Fig. 2) sind auf den Schliffbildern getemperter, abgeschreckter Proben die drei Kristallarten B, α , β sichtbar. Die primär ausgeschiedenen B-Kristalle sind von α -Kristallen umhüllt, deren Ränder sich mit der Schmelze zu β -Kristallen umgesetzt haben. Die B-Kristalle werden beim Tempern zum Teil aufgezehrt, woraus folgt, daß die Reaktion zwischen den B-Kristallen und der Schmelze durch langsame Diffusion behindert wird. Auf

den Abkühlungskurven von Schmelzen dieses Gebietes wurden dementsprechend nur Verzögerungen gefunden.

Im Gebiet DR_2R_3MD wird die primär ausgeschiedene Kristallart α durch Umsetzung mit der Schmelze zuerst in einen gesättigten β -Mischkristall verwandelt. Der verbleibende Rest der Schmelze bildet schließlich mit dem gesättigten einen ungesättigten β -Mischkristall.

Im Gebiet R_2DET_4 kristallisiert der β -Mischkristall primär aus den Schmelzen.

Das sehr große Korn reinen β -Messings wird durch Mn-Zusatz stark verkleinert. Härte und Sprödigkeit steigen mit zunehmendem Mn-Gehalt. Reguli mit über 25% Mn sind so spröde, daß sie beim Einspannen in den Schraubstock zerspringen.

Der ternäre β -Mischkristall besitzt ferromagnetische Eigenschaften; hierauf wird weiter unten eingegangen.

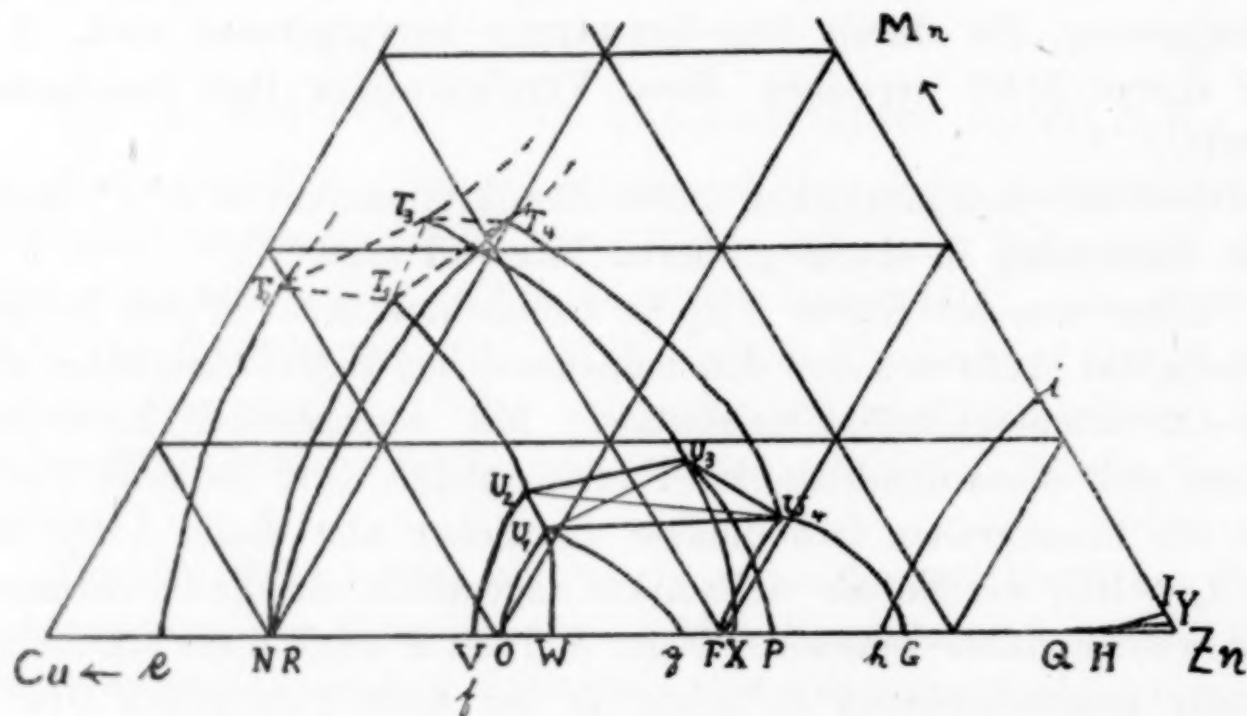
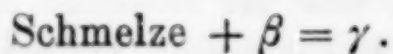


Fig. 5.

3. Der γ -Mischkristall, die Legierungen des Zustandsfeldes $eT_2T_1U_2fe$ (Fig. 5).

Die ternären γ -Mischkristalle der Reihe NT_1 bilden sich durch Umsetzung von Schmelzen der Reihe RT_4 mit β -Mischkristallen der Reihe eT_2 . Auf den Abkühlungskurven von Schmelzen des Gebietes $eT_2T_1T_4Re$ treten zwei Knicke auf; der ersten Verzögerung entspricht die primäre Ausscheidung von β -Mischkristallen, der zweiten die Reaktion

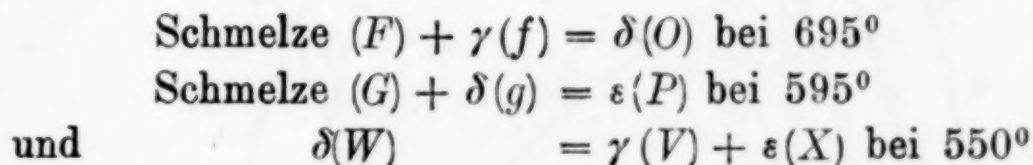


Im Gebiet RNT_1T_4R wird hierbei die Kristallart β völlig aufgezehrt. Im Gebiet eT_2T_1Ne sind nach beendeter Kristallisation die beiden Kristallarten β und γ miteinander im Gleichgewicht. Im Schliffbild abgeschreckter Proben der Legierungen dieses Gebietes erkennt man nach Ätzen mit ammoniakalischem CuCl_2 große, dunkle γ -Kristallite in einer zerfallenen Grundmasse. Der Zerfall der ursprünglichen β -Kristalle ist auf die starke Abnahme der Löslichkeit der γ -Mischkristalle in den β -Mischkristallen zurückzuführen. Infolge der Impfwirkung der schon vorhandenen γ -Kristalle läßt sich die Ausscheidung weiterer Mengen von γ durch Abschrecken nicht unterdrücken. Diese Unterdrückung ist aber möglich, wenn neben den β -Kristallen keine γ -Kristallite vorhanden sind.

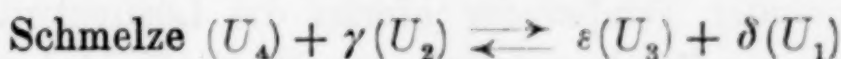
Im Gebiet RT_4U_4FR kristallisiert der γ -Mischkristall primär aus den Schmelzen. Er ist silberweiß und außerordentlich spröde.

4. Die δ - und ε -Mischkristalle, die Legierungen des Zustandsfeldes $VU_2U_3U_4GV$ (Fig. 6).

Die in den binären Cu–Zn-Legierungen auftretenden Reaktionen (Fig. 2)



werden durch Mn-Zusatz in der Weise verschoben, daß sie zusammen in einer 4-Phasenreaktion verlaufen. Die Reaktion der Bildung von $\delta(O)$ aus Schmelze (F) plus $\gamma(f)$ bei 695° verläuft nach Mn-Zusatz in einem Intervall, dessen Temperatur mit wachsendem Mn-Gehalt fällt. Die Bildung von $\varepsilon(P)$ aus Schmelze (G) plus $\delta(g)$ bei 595° verläuft nach Zusatz von Mn in einem Intervall, dessen Temperatur mit wachsendem Mn-Gehalt erhöht wird, dasselbe gilt für den Zerfall des δ -Mischkristalls (W) in $\gamma(V)$ plus $\varepsilon(X)$ bei 550° , doch ist hier das Intervall besonders klein. Durch diese Verschiebung der Temperaturintervalle kommt es zu der 4-Phasenreaktion



bei 610° , die im Gebiet der 4-Phasenebene $U_1U_2U_3U_4$ (Fig. 6) ausgeprägte Haltepunkte auf den Abkühlungskurven verursacht.

Oberhalb der 4-Phasenebene verlaufen folgende beiden 3-Phasenreaktionen:

1. Schmelzen der Reihe FU_4 reagieren mit γ -Kristallen der Reihe fU_2 unter Bildung von δ -Kristallen der Reihe OU_1 . Ein

Dreiphasendreieck dieser Reihe, $\gamma_1 s_1 \delta_1$, ist in Figur 6 für diese Reaktion angedeutet.

2. Schmelzen der Reihe $T_4 U_4$ reagieren mit γ -Kristallen der Reihe $T_1 U_2$ unter Bildung von ε -Kristallen der Reihe $T_3 U_3$; Dreiphasendreieck $\gamma_2 s_2 \varepsilon_2$.

Unterhalb der 4-Phasenebene verlaufen folgende beiden Reaktionen:

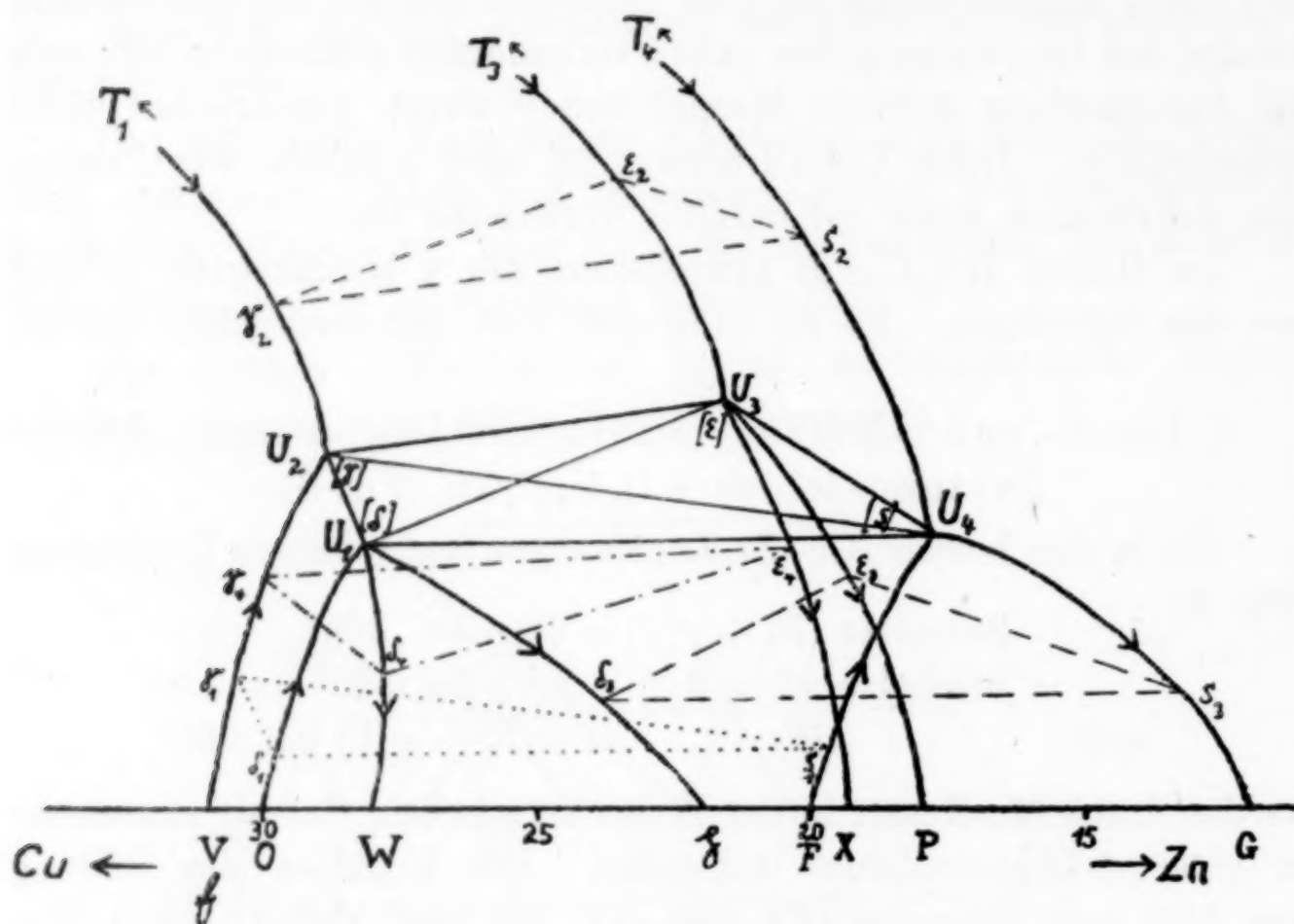


Fig. 6.

1. Schmelzen der Reihe $U_4 G$ reagieren mit δ -Kristallen der Reihe $U_1 g$ unter Bildung von ε -Kristallen der Reihe $U_3 P$; Dreiphasendreieck $\delta_3 s_3 \varepsilon_3$.

2. δ -Mischkristalle der Reihe $U_1 W$ zerfallen in γ -Kristalle der Reihe $U_2 V$ und ε -Kristalle der Reihe $U_3 X$; Dreiphasendreieck $\delta_4 \gamma_4 \varepsilon_4$.

Mit sinkender Temperatur nimmt die Löslichkeit der ε -Mischkristalle in den γ -Mischkristallen erheblich ab und umgekehrt die von γ in ε in geringerem Maße. Dementsprechend vergrößert sich das Gebiet $P U_3 T_3 T_1 U_2 f P$ (Fig. 2) auf $X' T_3' N_1' V' X'$ (Fig. 7), wie man aus dem Vergleich der Figur 7, die den Zustand der Legierungen nach 12stündigem Tempern bei 340° angibt, und der Figur 2 ersieht, die sich auf den Zustand nach Beendigung der Kristallisation bezieht. Aus homogenen γ -Kristallen der Reihe $f U_2 T_1$ scheiden

sich bei langsamer Abkühlung ε -Kristallite aus (Figur 7, Tafel 2) und aus ε -Kristallen der Reihe PU_3T_3 kleine γ -Nadelchen (Figur 8, Tafel 2). Beim Ätzen mit Ammoniumpersulfat färbt sich der ternäre ε -Mischkristall braun, während der γ -Mischkristall weiß bleibt.

Die δ -Kristallite bilden bei ihrem Zerfall ein groblamellares Eutektoid. Die ursprünglichen δ -Körner sind daran zu erkennen, daß die Richtung der ε - und γ -Lamellen je nach der Orientierung des ursprünglichen δ -Korns wechselt. Durch Abschrecken ist der Zerfall der δ -Kristallite nicht zu unterdrücken, doch ist nach dem Abschrecken das Eutektoid bedeutend feinlamellarer ausgebildet.

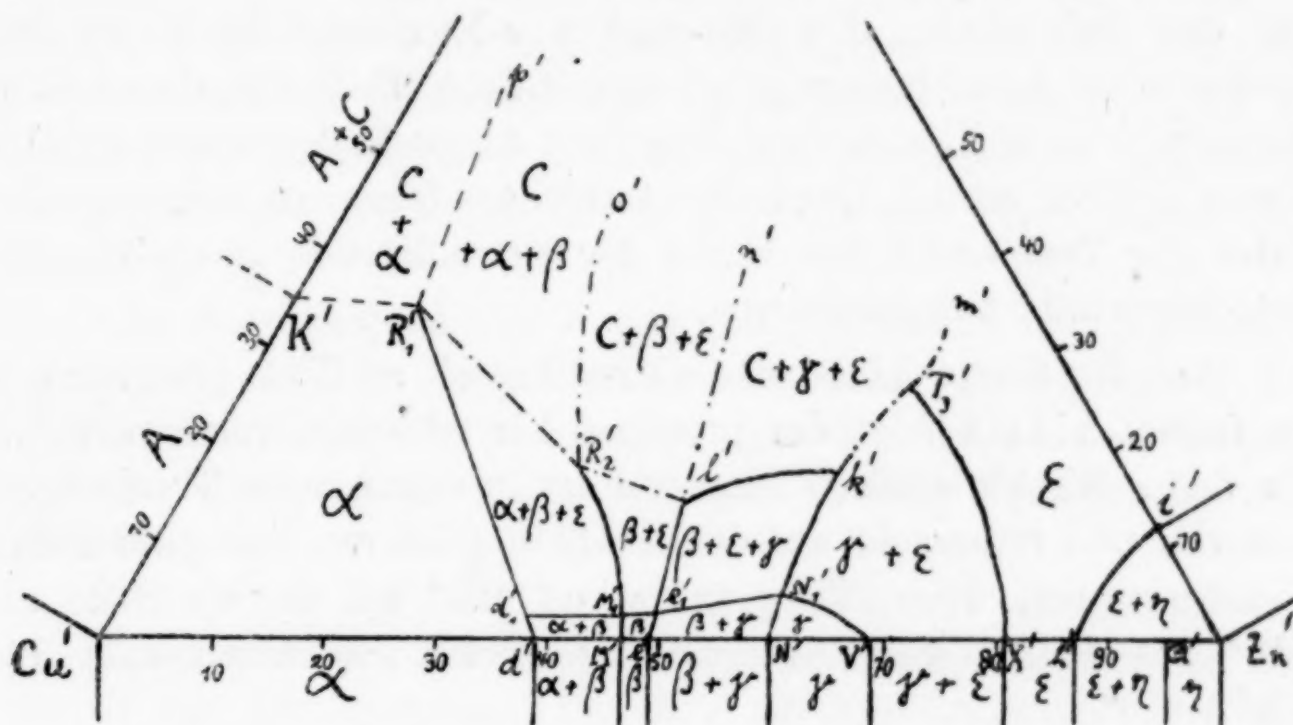


Fig. 7.

Figur 9, Tafel 3 stammt von einer Legierung, deren Zusammensetzung in dem Dreiphasendreieck $U_1U_2U_3$ (Fig. 2) liegt; der Schliff wurde nach langsamer Abkühlung angefertigt. Die aus der Schmelze gebildeten ε -Kristallite nehmen im Schliffbild größere dunkle Flächen ein. Aus den ursprünglichen γ -Kristalliten haben sich ε -Kristalle grobkörnig ausgeschieden. Die ursprünglichen δ -Mischkristalle sind feinlamellar zerfallen.

5. Die Gemenge von β -, γ - und ε -Mischkristallen, die Legierungen des Zustandsfeldes $T_1T_2T_3T_4$ (Fig. 5).

In diesem Gebiet wurden auf den Abkühlungskurven Haltepunkte nicht gefunden, sondern nur 3 Verzögerungsknicke. Deshalb ist es sehr fraglich, ob die Annahme möglich ist, daß die drei

Kristallarten β , γ und ε sich in einer 4-Phasenebene, die in Figur 5 angedeutet ist, mit der Schmelze ins Gleichgewicht setzen. Die Schliffbilder von Legierungen aus diesem Gebiet konnten zur Aufklärung wenig beitragen, da die nachfolgenden Umwandlungen im festen Zustand durch Abschrecken nicht unterdrückt werden konnten.

6. Die ε - und η -Mischkristalle, die Legierungen des Zustandsfeldes $hiZnh$ (Fig. 5.)

Im Gebiet T_4U_4GHIi kristallisiert der ε -Mischkristall primär aus den Schmelzen. Die Mn-reichen ε -Mischkristalle bilden bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit Schichtkristalle, deren Kern Mn-reicher ist und daher beim Ätzen mit Ammoniumpersulfat dunkler braun gefärbt wird. Durch 1—4stündiges Tempern bei etwa 50° unter der Temperatur des Endes der Kristallisation lassen sich die Schichtkristalle homogenisieren.

Auf der Kurve hi ist der ε -Mischkristall an Zink gesättigt und im Gebiet $hiIHh$ folgt der primären Kristallisation von ε sekundär die der η -Mischkristalle. Diese erfolgt in einem engen Temperaturintervall und verursacht auf den Abkühlungskurven haltepunktartige Verzögerungen, deren Temperatur von 425° auf der Cu-Seite auf 418° auf der Mn-Seite gleichmäßig abfällt. (Schmelzpunkt des Zinks 419° .)

Im Schliffbild der Legierungen des Gebietes $hiYQh$ erkennt man nach Ätzen mit Ammoniumpersulfat helle primäre ε -Kristallite in einer dunklen Grundmasse.

Die Größe des primären Ausscheidungsgebietes des η -Mischkristalls $HZnIH$ und Linie QY , welche die Löslichkeit von Mn und Cu in dem η -Mischkristall angibt, wurden nicht bestimmt.

7. Der Zustand der Legierungen nach Tempern bei 340° .

Figur 7 gibt eine Übersicht über die Zustandsfelder, wie sie nach langsamer Abkühlung und nachfolgendem 12stündigem Tempern bei 340° mikroskopisch festgelegt wurden.

Wie bei den Cu-Zn-Legierungen, so erweitert sich auch bei den Mn-haltigen Legierungen das Zustandsfeld der α -Mischkristalle mit sinkender Temperatur. Bei 340° hat die Grenzlinie der

gesättigten α -Mischkristalle die Gerade $d' R_1'$ erreicht. Die Koordinaten des Punktes R_1' sind ungefähr Cu 55%, Zn 11%, Mn 34%.

Die Löslichkeit sowohl der α - wie der γ -Mischkristalle in den β -Mischkristallen nimmt mit sinkender Temperatur auch nach Mn-Zusatz erheblich ab.

Im Gebiet $o' R_2' l' n'$ scheiden sich bei 495° aus den β -Mischkristallen die ternären Kristallarten C (des Mangan–Kupfers) und ε aus. Figur 10, Tafel 3 gibt ein Schliffbild aus diesem Gebiet wieder. Der ε -Mischkristall wird durch Ätzen mit Ammoniumpersulfat braun gefärbt, die Kristallart C bleibt bei schwachem Ätzen grau und wird bei stärkerem Ätzen schwarz, während der verbleibende, nunmehr sehr manganarme β -Mischkristall unangegriffen, messinggelb erscheint. Mit abnehmendem Mn-Gehalt verringert sich die Menge der C -Kristalle und verschwindet längs der Linie $R_2' l'$.

Die Ausscheidung der ε - und C -Kristalle aus den β -Kristallen verursacht auf den Abkühlungskurven nach anfänglicher Unterkühlung unter 495° ein Wiederansteigen der Temperatur, während auf den Erhitzungskurven bei 495° ein scharfer Verzögerungsknick auftritt.

Im Gebiet $R_2' l' e_1' M_1' R_2'$ scheidet sich nur die Kristallart ε aus β aus und zwar bei Temperaturen, die mit abnehmendem Mn-Gehalt von 495° längs der Linie $R_2' l'$ auf 340° längs der Linie $M_1' e'$ sinken. Während auf den Abkühlungskurven der Legierungen dieses Gebietes bei der Ausscheidung der ε -Kristalle sich ebenfalls Unterkühlungserscheinungen zeigen, beobachtet man auf den Erhitzungskurven Verzögerungsknicke, deren Temperatur mit abnehmendem Mn-Gehalt sinkt. Mit abnehmendem Mn-Gehalt verringert sich die Menge der ausgeschiedenen ε -Kristalle und vermindert sich dementsprechend die Größe des thermischen Effekts.

Unabhängig von diesen thermischen Effekten, die mit der Ausscheidung neuer Kristallarten verbunden sind, tritt auf den Erhitzungs- und Abkühlungskurven aller Legierungen, die die Kristallart β enthalten, der thermische Effekt der β -Umwandlung auf; seine Größe ist der Menge der in den Legierungen enthaltenen Kristallart β proportional. Durch Mn-Zusatz wird das Maximum dieses thermischen Effekts zu tieferen Temperaturen verschoben. Das Maximum auf der Differentialerhitzungskurve, das bei reinem β -Messing bei 456° gefunden wurde, lag bei einem β -Messing mit 3% Mn

bei 417° und bei Legierungen mit 4% Mn und allen noch höheren Mn-Gehalten bei 415° . Bei 415° liegt demnach die Sättigungsgrenze des β -Mischkristalls an Mangan bei etwa 4% Mn. Figur 8 gibt die Differentialerhitzungs- und Abkühlungskurve der Legierung 22. (Fig. 1) wieder, deren Schliff (Fig. 11, Tafel 3) nach langsamer Abkühlung die Kristallarten $\beta + \epsilon$ zeigt. Das Maximum a bzw. a^1 auf der Erhitzungs- bzw. Abkühlungskurve entspricht der β -Umwandlung, das Maximum b bzw. b^1 der Auflösung bzw. Ausscheidung der ϵ -Kristalle.

In den Gebieten $d'M_1'R_2'R_1'd'$ und $e'N'kl'e'$, in denen oberhalb der von 340° bis 495° ansteigenden Fläche Gemenge von $\beta + \alpha$ oder $\beta + \gamma$ existieren, tritt die Ausscheidung der ϵ -Kristalle aus den β -Kristallen ebenfalls ein, so daß hier unterhalb jener

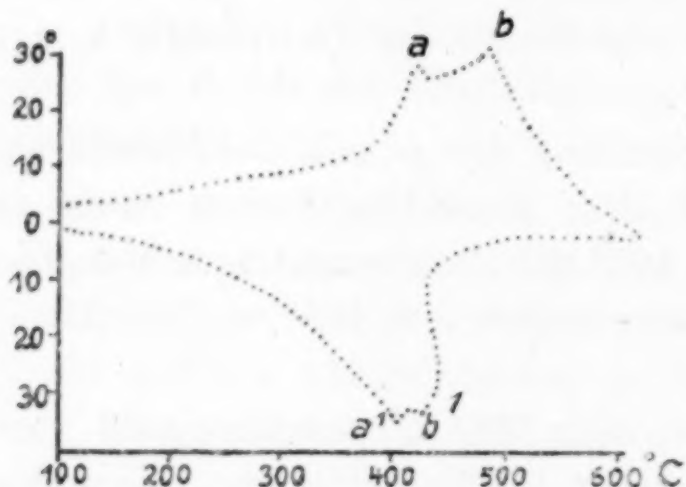


Fig. 8.

Temperaturen die Dreiphasengebiete $\alpha + \beta + \epsilon$ und $\gamma + \beta + \epsilon$ entstehen. Diese Zustände dürften keinen Gleichgewichtszuständen entsprechen, da es ungewiß ist, ob sich die primär ausgeschiedenen Kristallarten α oder γ mit den neu auftretenden ins Gleichgewicht gesetzt haben. Figur 12, Tafel 3 zeigt einen Schliff einer Legierung aus dem Dreiphasengebiet $\beta + \gamma + \epsilon$. Die im festen Zustand hauptsächlich längs der Korngrenzen der ursprünglichen β -Kristallite ausgeschiedenen γ -Kristallite erscheinen hell, während in der Grundmasse die Kristallarten γ hell, ϵ dunkel und β grau (am Objekt messinggelb) zu erkennen sind.

Im Gebiet $p'R_1'R_2'o'$ sind oberhalb 495° teils die 2 Kristallarten $\beta + B$, teils die 3 Kristallarten $\alpha + \beta + B$ vorhanden (vgl. Fig. 2). Bei 495° scheiden sich nun einerseits aus den β -Kristallen die Kristallarten $\alpha + C$ aus und andererseits zerfallen die B -Kristalle in die Kristallarten $\alpha + \beta + C$. Von diesen 3 Kristallarten über-

wiegt in den ursprünglichen β -Kristalliten die Kristallart β , in den ursprünglichen B -Kristalliten die Kristallart C . Der Zerfall der B -Kristalle setzt vom Rande aus ein und bleibt unvollständig, so daß im Kern der ursprünglichen B -Kristallite noch ein Rest unzerfallen bleibt. Auf den Erhitzungskurven der Legierungen dieses Gebietes treten bei 495° Verzögerungsknicke auf.

Im Gebiet $n'l'k'T_3'm'$ treten auf den Erhitzungskurven außer Verzögerungsknicke bei 495° ausgeprägte Haltepunkte bei 475° auf. Auf den Abkühlungskurven beobachtet man auch beide thermischen Effekte, jedoch infolge Unterkühlung zu tieferen Temperaturen verschoben und über größere Intervalle gedehnt. In den bei 340° getemperten Schliffen ist die Kristallart β verschwunden und es sind an ihre Stelle drei Kristallarten getreten, die als $\varepsilon + \gamma + C$ angesprochen wurden.

Infolge dieser verwickelten Reaktionen gelang eine völlige Klärung der Vorgänge beim Zerfall des ternären β -Mischkristalls nicht. Gleichgewicht herrscht innerhalb der beschriebenen 5 Dreiphasengebiete nicht, was schon daraus hervorgeht, daß in den Berührungszonen zweier Dreiphasengebiete 4 Kristallarten gleichzeitig auftreten.

8. Magnetische Eigenschaften.

FR. HEUSLER (mündliche Mitteilung) fand, daß durch Mn-Zusatz β -Messing, das an sich nach R. H. WEBER¹⁾ schwach diamagnetisch ist, ferromagnetische Eigenschaften erhält.

Die hergestellten Legierungen wurden alle mit Hilfe einer Magnetnadel auf ihren Magnetismus geprüft. Es zeigte sich, daß nicht allein der ternäre β -Mischkristall, sondern auch der ternäre ε -Mischkristall ferromagnetische Eigenschaften aufweist. Jedoch wurde festgestellt, daß auch bereits der binäre Mn-Zn-Mischkristall, wenn auch schwächer, als der Cu-haltige, die Magnetnadel anzieht. Das zu seiner Herstellung benutzte, aluminothermisch dargestellte Mangan wirkte auf die Magnetnadel nicht ein.

Der stärkste Ferromagnetismus, der aber immer noch im Vergleich zu dem von andern HEUSLER'schen Legierungen ziemlich schwach ist, wurde bei Legierungen aus der Gegend des Punktes T_3 (Fig. 2) Cu 22%, Mn 22%, Zn 56% gefunden. Reguli, die oberhalb 500° abgeschreckt waren, zeigten Polarmagnetismus. Nach eingetretenem Zerfall des β -Mischkristalls war der Ferromagnetismus geringer geworden.

¹⁾ Ann. 62 (1920), 666.

Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. TAMMANN möchte ich für die rege Unterstützung bei der vorliegenden Arbeit meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Ferner schulde ich der Isabellenhütte in Dillenburg und deren Leiter, Herrn Dr. FR. HEUSLER, meinen Dank für die Gewährung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit, der Herstellung und Analyse der Vorlegierungen durch deren Chemiker, Herrn Dr. E. DÖNNES.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1926.

Zur Frage über den aktiven Wasserstoff.

Von M. SCANAVY-GRIGORIEWA.

Vorliegende Arbeit setzte sich zum Ziel nachzuprüfen, ob beim Durchleiten von Wasserstoff über glühende Platinmetalle eine aktive Wasserstoffmodifikation sich bildet. Von allen bisher beschriebenen¹⁾ Reduktionsreaktionen, auf Grund welcher die Bildung des aktiven Wasserstoffes bewiesen wird, konnte die Hydrierung von Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Schwefelwasserstoff als einzig sichere angenommen werden. Alle übrigen angewandten Reaktionen fielen entweder negativ aus, oder sind nicht eindeutig.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff ist aber jetzt auch kein Beweis mehr für die Anwesenheit des aktiven Wasserstoffes, da die Schwefelverbindungen, wie PRANDTL²⁾ gezeigt hat, direkt aus der Luft durch die benutzten Stoffe adsorbiert werden können: nämlich beim Glühen von Oxyden der seltenen Erden im Wasserstoffstrom hat PRANDTL stets die Entstehung von Schwefelwasserstoff auf Kosten des durch die Oxyde aus der Luft adsorbierten Schwefels nachgewiesen. Ferner hat A. BACH³⁾ beim Leiten von Wasserstoff über erhitztes Palladium, Spuren von H_2S — dem Wasserstoff beigemischt — aufgefunden. Dieser H_2S entsteht ebenfalls aus dem durch Pd adsorbierten und bei hoher Temperatur abgegebenen Schwefel.

Bei meinen Versuchen über die Aktivierung des Wasserstoffes mittels glühender Metalle (Pt und Pd) wurde auch stets die Entstehung von H_2S nachgewiesen, unabhängig davon, ob Wasserstoff, nach dem Austritt aus dem Porzellanrohr mit den erhitzten Metallen, durch Schwefel hindurch geleitet wurde oder nicht.

¹⁾ WENDT und LANDAUER, *Journ. of amer. chem. Soc.* **42** (1920), 930; **44** (1922), 510; VENKATARAMAJA, *Nature* **106** (1920), 46; **112** (1923), 57; *Chem. News* **124** (1922), 323; MARSCHALL und MITSCHER, *Chem. Soc.* **123** (1923), 2448; ANDERSEN, (*Journ. chem. Soc.* **121**, 1153; COPAUX, PERPEROT et HOCART, *Bull. Soc. Chim. de France* **37** (1925), 141; HOCART, *Bull. Soc. Chim. de France* **1926**, März; PANETH, *Z. f. Elektrochemie* **30** (1924), 504, XI; BACH, *Ber. d. d. chem. Ges.* **58** (1925), 1388.

²⁾ PRANDTL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **133** (1924), 361.

³⁾ BACH, l. c.

Eine große Menge von verschiedenen Substanzen wurde dann nach derselben Methode untersucht, um festzustellen, ob die Fähigkeit — aus der Luft Schwefelverbindungen zu adsorbieren — eine allgemeine Eigenschaft sei. Es hat sich herausgestellt, daß diese Fähigkeit allen angewandten Substanzen, besonders in feinverteiltem Zustand, zukommt und selbstverständlich vom Verteilungsgrad der Substanz, ebenso wie von dem Grade der Verunreinigung der Laboratoriumsluft, abhängt. Bei einer Temperatur von 600° bis 700° gaben alle von mir untersuchten Substanzen, unter Bildung von H_2S , den adsorbierten Schwefel ab.

Unter anderen wurden folgende Stoffe untersucht:

Pd, metallisch-körnig und in Form von Blech.

Pt, in Form von Draht (Spirale), Blech und als Platinschwarz, frisch mit Hydrazinhydrat gefällt, letzteres, um die Möglichkeit auszuschließen, daß Schwefel durch die Reduktionsmethoden selbst in das Platin hineingebracht wird, was sehr schwer zu vermeiden ist.

Kupfer in Pulverform, feines Kupferdrahtnetz zeigen ebenfalls eine merkliche Menge von beigemischtem Schwefel.

Glasiertes Porzellan in feinverteiltem Zustand adsorbiert Schwefel mehr, als in gröberen Stücken usw.

Allgemein werden die ersten Spuren von H_2S erst über 600° beobachtet; beim längeren Glühen im Wasserstoffstrom wird Schwefel völlig ausgetrieben, und schließlich bekommt man keine Schwärzung der Pb-Salzlösung mehr.

Was die anderen Reduktionsreaktionen, welche als charakteristisch für den aktiven Wasserstoff beschrieben sind, anbetrifft, so konnte die Reduktion von Nitraten und von WO_3 und MoO_3 bei dieser Aktivierungsmethode nicht bestätigt werden. Wie bekannt, werden WO_3 und MoO_3 in feuchtem Zustande mit der Zeit bläulich, dieses leichte Blauwerden darf aber der Wirkung des aktiven Wasserstoffes in keinem Falle zugeschrieben werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß unter den beschriebenen Bedingungen keine Aktivierung des Wasserstoffes im Sinne einer Vergrößerung seines Reduktionsvermögens stattfindet.

Moskau, Universität, Forschungsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1926.

Hydratation von Ionen und Änderung des äquivalenten Leitvermögens von Salzen bei Verdünnung.

Von N. R. DHAR.¹⁾

In früheren Abhandlungen²⁾ habe ich die Frage nach der Solvation von Elektrolyten und Nichtelektrolyten von verschiedenen Gesichtspunkten aus behandelt. In dieser Abhandlung werde ich beweisen, daß man eine vergleichende Schätzung der Hydratation eines Salzes aus der Änderung ihres äquivalenten Leitvermögens mit der Verdünnung herleiten kann.

Es ist etwas überraschend, daß man beim Vergleich der Wanderungsgeschwindigkeit einer Reihe von Ionen — etwa bei den Alkalimetallen — findet, daß Metalle mit dem größten Atomgewicht sich mit der größten Geschwindigkeit bewegen. Man erklärt dies gewöhnlich durch die Annahme, daß der Hydratationsgrad von Lithiumion größer ist als der des Natriumions, das wiederum stärker hydratisiert sein soll als Kaliumion usw. Nach dieser Ansicht ist das positive Ion der Lithiumsalze nicht das Lithium selbst, sondern Lithium mit einer verhältnismäßig großen Menge Wasser, die sich mit ihm bewegt und daher die Geschwindigkeit vermindert.

Aus den folgenden Versuchsdaten über das äquivalente Leitvermögen erkennt man, daß Salze mit stark hydratisierten Ionen eine stärkere Änderung des äquivalenten Leitvermögens mit der Verdünnung zeigen, als Salze mit schwach hydratisierten Ionen aus derselben Gruppe des periodischen Systems.

Um durchaus vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, soweit dies möglich ist, wurden die Zahlen des äquivalenten Leitvermögens, die von demselben Beobachter stammen, betrachtet.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ *Z. Elektrochem.* **19** (1913), 583; **20** (1914), 57; **31** (1925), 261; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **155** (1926), 42.

Äquivalentvermögen bei 18° nach HEYDWEILLER.¹⁾

| Konzentration | LiBr | NaBr | KBr | RbBr |
|---------------|--|--|---|-------|
| 0,1 | 84,4 | 96,0 | 112,8 | 117,4 |
| 0,5 | 73,9 | 84,6 | 104,5 | 108,1 |
| 2,0 | 57,7 | 69,1 | 95,5 | 100,1 |
| Diff. in % | 46,3 ²⁾ | 38,9 | 18,1 | 17,3 |
| Konzentration | LiJ | NaJ | KJ | RbJ |
| 0,1 | 85,0 | 94,0 | 114,9 | 117,4 |
| 0,5 | 75,4 | 84,1 | 106,2 | 108,8 |
| 4,0 | 46,2 | 53,9 | 88,2 | 90,2 |
| Diff. in % | 83,9 | 74,4 | 30,3 | 30,1 |
| Konzentration | LiC ₂ H ₃ O ₂ | NaC ₂ H ₃ O ₂ | KC ₂ H ₃ O ₂ | |
| 0,1 | 51,3 | 61,2 | 83,8 | |
| 0,5 | 37,7 | 49,3 | 71,6 | |
| 4,0 | 7,2 | 15,7 | 32,0 | |
| Diff. in % | 611 | 289 | 162 | |
| Konzentration | $\frac{1}{2}$ Li ₂ CrO ₄ | $\frac{1}{2}$ Na ₂ CrO ₄ | $\frac{1}{2}$ K ₂ CrO ₄ | |
| 0,1 | 74,5 | 82,5 | 100,5 | |
| 0,5 | 57,5 | 66,4 | 86,5 | |
| 3,0 | 29,8 | 38,3 | 59,9 | |
| Diff. in % | 150 | 115 | 67,8 | |
| Konzentration | LiCNS | NaCNS | KCNS | |
| 0,5 | 64,4 | 74,3 | 95,7 | |
| 2,0 | 48,4 | 59,8 | 86,8 | |
| 3,0 | 40,0 | 50,8 | 74,6 | |
| Diff. in % | 61 | 46,2 | 28,3 | |
| Konzentration | NaF | KF | RbF | |
| 0,2 | 68,0 | 90,3 | 92,9 | |
| 0,5 | 60,0 | 82,6 | 86,2 | |
| 1,0 | 51,9 | 76,0 | 80,0 | |
| Diff. in % | 31,2 | 18,8 | 16,1 | |
| Konzentration | $\frac{1}{2}$ Li ₂ SO ₄ | $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄ | $\frac{1}{2}$ Rb ₂ SO ₄ | |
| 0,2 | 61,1 | 70,9 | 96,1 | |
| 0,5 | 50,6 | 59,8 | 85,1 | |
| 2,0 | 30,52 | 40,0 | 70,0 | |
| Diff. in % | 100 | 77,2 | 37,3 | |

Die folgenden Ergebnisse wurden erhalten aus den Messungen von KOHLRAUSCH und seinen Mitarbeitern³⁾ bei 18°:

¹⁾ *Ann. Phys.* **30** (1909), 873; **37** (1912), 739; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **116** (1921), 42.

²⁾ $46,3 = \frac{84,4 - 57,7}{57,7} \cdot 100.$

³⁾ KOHLRAUSCH, HOLBORN, *Das Leitvermögen*, II. Aufl. (1916).

| Konzentration | LiCl | NaCl | KCl | RbCl | CsCl |
|---------------|------|------|-------|-------|-------|
| 0,1 | 82,4 | 92,0 | 112 | 114 | 115 |
| 0,5 | 70,7 | 80,9 | 102,4 | 105,5 | 104,1 |
| 2,0 | 53,1 | 64,8 | 92,6 | 97,1 | 95,8 |
| Diff. in % | 74,1 | 41,9 | 20,9 | 17,4 | 20 |

| Konzentration | LiIO ₃ | NaIO ₃ | KIO ₃ |
|---------------|-------------------|-------------------|------------------|
| 0,0001 | 66,7 | 76,7 | 97,6 |
| 0,01 | 61,2 | 70,9 | 91,2 |
| 0,2 | 46,9 | 55,5 | 74,3 |
| Diff. in % | 42,2 | 38,2 | 31,3 |

Die folgenden Zahlen stammen aus den Messungen von CALVERT¹⁾ bei 25°:

| Konzentration | LiOH | NaOH | KOH | RbOH | CsOH |
|---------------|-------|-------|-------|------|-------|
| 0,0312 | 208,7 | 227,7 | 246,3 | 251 | 255,7 |
| 0,0625 | 204,7 | 222,4 | 243,9 | 249 | 251,4 |
| 0,25 | 189,1 | 207,3 | 229 | 240 | 242 |
| Diff. in % | 10,3 | 9,8 | 7,5 | 4,6 | 5,6 |

Die angeführten Experimentalergebnisse beweisen, daß die Zunahme des äquivalenten Leitvermögens eines Salzes bei der Verdünnung um so größer ist, je größer die Hydratation seines Ions. In allen Fällen zeigen die Salze des Lithiums die größte Differenz in Prozent in der Änderung des äquivalenten Leitvermögens mit der Verdünnung, verglichen mit den anderen Alkalimetallen, und die Reihenfolge der Hydratation, die man aus dieser Änderung ableiten kann, ist: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$.

In der folgenden Tabelle ist die Änderung des äquivalenten Leitvermögens von Salzen der alkalischen Erden bei der Verdünnung zusammengestellt.

Messungen von HEYDWEILLER bei 18°:

| Konzentration | $\frac{1}{2}\text{MgBr}_2$ | $\frac{1}{2}\text{CaBr}_2$ | $\frac{1}{2}\text{SrBr}_2$ | $\frac{1}{2}\text{BaBr}_2$ |
|---------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,1 | 88,0 | 92,7 | 93,8 | 93,6 |
| 1,0 | 65,2 | 71,8 | 71,1 | 73,9 |
| 4,0 | 38,1 | 45,7 | 45,6 | 48,3 |
| Diff. in % | 130,9 | 102,8 | 105,2 | 93,7 |

| Konzentration | $\frac{1}{2}\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | $\frac{1}{2}\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | $\frac{1}{2}\text{Sr}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ | $\frac{1}{2}\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ |
|---------------|--|--|--|--|
| 0,2 | 44,6 | 46,5 | 50,6 | 53,7 |
| 1,0 | 24,9 | 26,3 | 30,7 | 34,3 |
| 2,0 | 14,6 | 15,5 | 18,8 | 22,35 |
| Diff. in % | 206 | 200 | 169 | 140 |

¹⁾ Z. phys. Chem. 38 (1901), 530.

| Konzentration | $\frac{1}{2}\text{MgJ}_2$ | $\frac{1}{2}\text{CaJ}_2$ | $\frac{1}{2}\text{SrJ}_2$ | $\frac{1}{2}\text{BaJ}_2$ |
|---------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 0,05 | 94,6 | 99,5 | 99,0 | 102,4 |
| 1,0 | 68,6 | 75,5 | 75,2 | 77,4 |
| 2,0 | 58,6 | 66,1 | 66,1 | 68,4 |
| Diff. in ‰ | 61,4 | 50,5 | 49,8 | 49,7 |

Messungen von KOHLRAUSCH und Mitarbeitern bei 18°:

| Konzentration | $\frac{1}{2}\text{MgCl}_2$ | $\frac{1}{2}\text{CaCl}_2$ | $\frac{1}{2}\text{BaCl}_2$ |
|---------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 0,01 | 98,1 | 103,4 | 106,7 |
| 0,1 | 83,4 | 88,2 | 90,8 |
| 0,5 | 69,6 | 74,9 | 77,3 |
| Diff. in ‰ | 40,9 | 38,5 | 38,3 |

Messungen von VOGEL¹⁾ bei 25°:

| Konzentration | $\frac{1}{2}\text{Ca(NO}_2)_2$ | $\frac{1}{2}\text{Sr(NO}_2)_2$ | $\frac{1}{2}\text{Ba(NO}_2)_2$ |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 0,005 | 120 | 121 | 115 |
| 0,20 | 88,5 | 92,5 | 92,1 |
| 2,50 | 45,5 | 46 | 45,5 |
| Diff. in ‰ | 164 | 163 | 152,7 |

Messungen von OSTWALD²⁾ bei 25°:

| Molekulares Leitvermögen | | | |
|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Volumen | Ca(OH)_2 | Sr(OH)_2 | Ba(OH)_2 |
| 512 | 455 | 451 | 465 |
| 128 | — | 432 | 448 |
| 64 | 406 | 419 | 429 |
| Diff. in ‰ | 12,7 | 7,6 | 8,3 |

Die angeführten Werte zeigen, daß je größer die Hydratation eines Ions, um so größer die Zunahme des äquivalenten Leitvermögens desselben Salzes bei der Verdünnung. In allen Fällen zeigen die Magnesiumsalze den größten Unterschied im äquivalenten Leitvermögen unter den Salzen der Erdalkalimetalle. Die Reihenfolge der Hydratation, die man aus der Änderung des äquivalenten Leitvermögens mit der Verdünnung ableiten kann, lautet: $\text{Mg}'' > \text{Ca}'' > \text{Sr}'' > \text{Ba}''$.

Der prozentische Unterschied im äquivalenten Leitvermögen ist für Chloride und Sulfate oder Jodate oder Bromide oder Acetate verschieden wegen des Unterschiedes in der Hydratation der negativen Ionen.

Diese Beobachtungen über stärkere Änderung des äquivalenten Leitvermögens von Salzen mit stark hydratisierten Ionen gegenüber der Änderung bei Salzen mit schwach oder nicht hydratisierten Ionen

¹⁾ Z. anorg. Chem. 35 (1903), 407.

²⁾ Journ. prakt. Chem. 33 (1886), 352; 35 (1887), 112.

bei der Verdünnung läßt sich aus der Tatsache erklären, daß die Zähigkeit von Salzlösungen mit stark hydratisierten Ionen größer ist, als die der Salzlösungen mit wenig oder gar nicht hydratisierten Ionen.

In der folgenden Tabelle ist die Ionenbeweglichkeit einiger Ionen und die Zähigkeit von Salzlösungen, die diese Ionen enthalten, zusammengestellt.

| Ionen | Beweglichkeit bei unendlicher Verdünnung bei 25° | | Zähigkeit der Chloride bei 25°. |
|--------------------------------|--|------------|---------------------------------|
| | LORENZ ¹⁾ | KOHLRAUSCH | Normallösungen |
| Li ⁺ | 42,3 | 39,7 | LiCl 1,1423 |
| Na ⁺ | 52,3 | 51,0 | NaCl 1,0973 |
| K ⁺ | 74,9 | 74,4 | KCl 0,9872 |
| Rb ⁺ | 78,0 | 77,6 | — |
| Cs ⁺ | 78,1 | 78,1 | CsCl 0,9775 |
| $\frac{1}{2}$ Mg ⁺⁺ | 61,6 | 53,1 | MgCl ₂ 1,2015 |
| $\frac{1}{2}$ Ca ⁺⁺ | 59,6 | 59,8 | CaCl ₂ 1,1563 |
| $\frac{1}{2}$ Sr ⁺⁺ | 59,6 | 59,8 | SrCl ₂ 1,1411 |
| $\frac{1}{2}$ Ba ⁺⁺ | 63,8 | 64,2 | BaCl ₂ 1,1228 |

| Ionen | Beweglichkeit bei 25° | Zähigkeit von Normallösungen der Natriumsalze der entsprechenden Säuren bei 25° |
|---|-----------------------|---|
| p-Toluylsäure | 31,6 | 1,7918 |
| m-Toluylsäure | 32,0 | 1,7024 |
| Phenylglykolsäure | 29,9 | 1,7774 |
| o-Nitrobenzoesäure | 31,8 | 1,7135 |
| p-Nitrobenzoesäure | 32,1 | 1,7058 |
| m-Oxybenzoesäure | 33,0 | 1,7027 |
| p-Oxybenzoesäure | 28,5 | 1,7388 |
| Propionsäure | 36,4 | 1,5380 |
| Buttersäure | 32,5 | 1,6773 |
| Isobuttersäure | 32,7 | 1,6845 |
| Milchsäure | 34,9 | 1,4988 |
| Benzoessäure | 32,5 | 1,6498 |
| Salicylsäure | 34,2 | 1,5302 |
| Zimtsäure | 29,0 | 1,9113 |
| o-Chlorbenzoesäure | 32,7 | 1,7275 |
| Essigsäure | 40,7 | 1,3915 |
| Cl ⁻ | 76,6 | 1,0973 |
| Phthalsäure | 53,95 | 1,4905 |
| Isophthalsäure | 51,7 | 1,4821 |
| Citraconsäure | 59,2 | 1,4261 |
| $\frac{1}{2}$ SO ₄ ⁼⁼ | 80 | 1,2291 |
| Weinsäure | 63,6 | 1,3365 |
| Adipinsäure | 52,6 | 1,5539 |

Die angeführten Ergebnisse zeigen, daß die Beweglichkeit der Ionen — abgeleitet aus dem Leitvermögen bei unendlicher Verdünnung — um so geringer ist, je größer die Zähigkeit der entsprechenden Salzlösung. Eine normale Lösung von Lithiumchlorid

¹⁾ Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig, Leopold Voss.

besitzt die größte Zähigkeit, und übereinstimmend damit hat Lithiumion die geringste Beweglichkeit unter den Alkalimetallen. Ähnlich besitzt eine normale Lösung von Magnesiumchlorid die größte Zähigkeit, und übereinstimmend damit finden wir, daß die Beweglichkeit des Magnesiumions unter den Erdalkalimetallen den kleinsten Wert hat.

Auch die Natriumsalze organischer Säuren mit der größten Zähigkeit liefern Ionen mit der geringsten Beweglichkeit.

Aus den angeführten Tatsachen bin ich zu dem Schluß geführt worden, daß ebenso wie Lithium- und Magnesiumionen auch die langsam beweglichen organischen Ionen hydratisiert sind. Die geringe Ionenbeweglichkeit und die hohe Zähigkeit organischer Ionen sind sehr wahrscheinlich bedingt durch einen erheblichen Grad von Hydratation. Dieser Schluß wird gestützt durch die folgenden Erwägungen. KOHLRAUSCH¹⁾ hat gezeigt, daß der Einfluß der Temperatur auf das Leitvermögen wäßriger Lösungen und auf die Fluidität von Wasser fast genau gleich ist, wenn man nur langsam bewegliche Ionen berücksichtigt; beide Größen verschwinden bei etwa -35° . DHAR und BHATTACHARYA²⁾ haben zeigen können, daß der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens alkoholischer Lösungen verschiedener Natriumsalze praktisch derselbe ist, wie der der Fluidität von Äthylalkohol. Ähnliche Beziehungen wurden auch beobachtet von WALDEN³⁾ bei anderen nichtwäßrigen Lösungen.

JONES⁴⁾ hat zuerst gezeigt, daß der Temperaturkoeffizient des Leitvermögens eines Elektrolyten um so größer ist, je größer dessen Hydratationsfähigkeit. So besitzen Lithiumion unter den Alkalimetallen und Magnesiumion unter den Erdalkalimetallen den höchsten Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit. Auch die Versuchsergebnisse von NOYES und seinen Mitarbeitern⁵⁾ beweisen entscheidend, daß der große Unterschied in der Beweglichkeit verschiedener Ionen, den man bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet, bei einer Temperatur von 306° zu verschwinden neigt, wo verschiedene Ionen mehr oder weniger übereinstimmende Beweglichkeiten zeigen. Diese Resultate werden erklärt auf Grund der Annahme, daß bei gewöhnlicher Temperatur der Grad der Hydratation von Salzen verschieden ist, so daß die Ionen sich mit verschiedener Geschwindigkeit bewegen, daß aber bei hoher Temperatur die Salze beinahe dehydrati-

¹⁾ *Proc. Roy. Soc.* **71** (1902), 48.

²⁾ *Proc. K. Akad. Wetensch. Amsterdam* **18** (1915), 373.

³⁾ *Das Leitvermögen der Lösungen*, 1924.

⁴⁾ *Amer. Chem. Journ.* **35** (1906), 445.

⁵⁾ *Z. phys. Chem.* **70** (1910), 335.

siert werden, so daß nunmehr die Ionen praktisch dieselbe Beweglichkeit erlangen.

Demnach bin ich der Meinung, daß die geringe Ionenbeweglichkeit arsenhaltiger organischer an Ionen, die LORENZ und SCHMIDT¹⁾ beobachtet haben, hauptsächlich zurückzuführen ist auf die große Hydratation der Anionen, und demnach sollte die Zähigkeit der Natriumsalze dieser Säuren hoch sein.

In einer früheren Arbeit²⁾ habe ich gezeigt, daß die Neigung zu einer Vereinigung von gelöstem Stoff und Lösungsmittel um so ausgesprochener ist, je größer die Löslichkeit des betreffenden Stoffes in dem Lösungsmittel ist. Nun ergibt sich die Löslichkeit der Chloride von Lithium, Natrium und Kalium — in Grammolekeln — in der Reihenfolge $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$, und dies ist auch die Reihenfolge der Hydratation dieser Ionen. In ähnlicher Weise entspricht auch die Reihe der Löslichkeiten der Erdalkalimetallchloride $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$ der Reihenfolge im Hydratationsgrad dieser Ionen.

In einer früheren Arbeit³⁾ konnte ich zeigen, daß Ionen einen geringeren Raum einnehmen, als nichtdissoziierte Molekeln.

Das Ionisationspotential der Alkalimetalle entspricht der folgenden Reihe: $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$; bei den alkalischen Erden hat man für das Ionisationspotential die Folge $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$. EDDINGTON hat gezeigt, daß, wenn ein gewöhnliches Metall ein Elektron verliert, die Dichte des positiven Kerns des Metalles viel größer sein kann als die von Gold. Mit anderen Worten: Der positive Kern kann in einem stark kondensierten Zustand bestehen. In einer bereits veröffentlichten Arbeit⁴⁾ habe ich gezeigt, daß das Molekularvolumen gelöster Kaliumsalze in Wasser viel geringer ist als bei Lithiumsalzen. Mit anderen Worten, es findet eine größere Kontraktion statt, wenn CsCl , RbCl oder KCl in Wasser gelöst werden, als wenn sich LiCl löst. Auch ist bekannt, daß das Atomvolumen von Cs größer ist, als das von Li . Demnach ist es wahrscheinlich, daß das Cs -Ion in Lösung viel weniger Raum einnimmt als metallisches Cs , und daß es praktisch nicht hydratisiert ist und sich schnell bewegt. Die Zähigkeiten von Cäsiumsalzlösungen sind gewöhnlich geringer, als die des Wassers bei der gleichen Temperatur. Andererseits nimmt Lithiumion praktisch denselben Raum ein wie das Metall, ist stark hydratisiert und

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 112 (1920), 271.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 42.

³⁾ Z. Elektrochem. 19 (1913), 148.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 32 (1926).

bewegt sich langsam. Die Zähigkeit von Lithiumsalzlösungen ist viel größer, als die des Wassers. Es ist demnach wahrscheinlich, daß die Dichte einer elektrischen Ladung auf der Einheitsfläche des Cäsiumions viel größer ist, als auf der des Lithiumions, und wir wissen, daß das erste sicherlich weniger hydratisiert ist, als das letzte.

In früheren Arbeiten¹⁾ ist nachgewiesen worden, daß bei Kolloiden die folgenden Regeln anwendbar sind:

1. Je größer die Zähigkeit, um so größer die Hydratation unter sonst übereinstimmenden Bedingungen.

2. Je größer die Dichte der elektrolytischen Ladung auf einen Stoff, um so geringer ist seine Zähigkeit und Hydratation.

Aus den früheren Ausführungen ergibt sich deutlich, daß diese Regeln auch auf Elektrolytlösungen anwendbar sind.

In einer neueren Arbeit hat SEITH²⁾ Beweise für die Hydratation von Salzen aus der Erniedrigung der Oberflächenspannung erhalten. TAYLOR³⁾, der mit den Verteilungskoeffizienten und dem Teildruck von HCl in Gegenwart von Neutralsalzen oder Glycerin arbeitete, konnte keine Andeutung einer Hydratation der Salze oder des Glycerins finden. Ich bin der Meinung, daß die negativen Ergebnisse von TAYLOR darauf zurückzuführen sind, daß bei seinen Versuchen das Verhältnis der Konzentrationen von HCl:NaCl oder KCl zu hoch war (12:1), so daß kein merklicher Effekt zur Beobachtung kommen konnte.

Zusammenfassung.

1. Die Versuchsergebnisse beweisen, daß die Zunahme des Äquivalentleitvermögens eines Salzes mit der Verdünnung um so größer ist, je größer die Hydratation eines Ions desselben Salzes.

2. Aus der Änderung des äquivalenten Leitvermögens von Salzen mit der Verdünnung findet man die Reihenfolge der Hydratation bei den Alkalimetallen zu $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$, und bei den Erdalkalimetallen zu $\text{Mg}^{++} > \text{Ca}^{++} > \text{Sr}^{++} > \text{Ba}^{++}$.

3. Je größer die Zähigkeit, um so größer ist die Hydratation unter sonst übereinstimmenden Bedingungen.

4. Je größer die Dichtigkeit der elektrischen Ladung auf einen Stoff, um so geringer ist seine Zähigkeit und Hydratation.

¹⁾ l. c. ²⁾ Z. phys. Chem. 117 (1925), 257. ³⁾ Journ. phys. Chem. 29 (1925), 995.

Allahabad, Allahabad University, Chemisches Laboratorium.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1926.

Über die chemischen Veränderungen des Magnetits beim Erhitzen an der Luft.

Von ERICH GREULICH.

Mit 3 Figuren im Text und einer Tafel.

Über das chemische Verhalten der Eisenoxyde, insbesondere die Dissoziation des Eisensesquioxys, Fe_2O_3 , sind in neuerer Zeit eine ganze Reihe von Untersuchungen angestellt worden, die zum Teil zu widersprechenden Ergebnissen geführt haben. Nach WÜST¹⁾ beginnt im Vakuum erhitztes Eisenoxyd bei 600° Sauerstoff abzugeben, bei 1050° soll $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4$, bei 1100° $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeO}$, bei 1200° $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{FeO}$ entstehen. HILPERT²⁾ stellte fest, daß beim Erhitzen von Fe_2O_3 in Luft Oxydulbildung erfolgt, sobald die Temperatur von 1200° überschritten wird. KOHLMAYER³⁾ erhitze Fe_2O_3 in Sauerstoffatmosphäre und fand, daß von 1370° ab Sauerstoff abgegeben wurde. In dem von ihm untersuchten System $\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ sind im Bereich zwischen Fe_3O_4 und Fe_2O_3 mehrere Verbindungen existenzfähig. Durch direkte Messung des Sauerstoffdruckes bestimmte WALDEN⁴⁾ die Dissoziationstemperatur des Eisenoxydes in Luft zu 1345°C . Eine Klärung des Sachverhalts ist erst durch RUER und NAKAMOTO⁵⁾ herbeigeführt worden, welche 1385° als Dissoziationstemperatur in Luft erhielten, weiterhin das Fehlen jeglicher Verbindungen zwischen Fe_2O_3 und Fe_3O_4 beobachteten und weitgehende Unlöslichkeit dieser beiden Oxyde ineinander im festen Zustand feststellten.

Wenn wir als wesentlichstes Ergebnis dieser Arbeiten nunmehr klare Vorstellungen über das chemische Verhalten der Eisenoxyde beim Erhitzen an der Luft im allgemeinen besitzen und insbesondere die Zerfallsbedingungen des Eisensesquioxys vollkommen gesichert erscheinen, so verspricht die Untersuchung der Vorgänge beim Magnetit, als Beispiel für das Studium heterogener Reaktionen,

¹⁾ *Metallurgie* 5 (1908), 9.

²⁾ *B.* 42 (1909), 4893.

³⁾ *Metallurgie* 6 (1909), 323.

⁴⁾ *Journ. Am. Chem. Soc.* 30 (1908), 1350.

⁵⁾ *Rec. des Trar. Chim. des Pays-Bas*, Ser. 4 (1923), 675.

noch wichtige Aufschlüsse, da hier die Möglichkeit besteht, über die Reaktionskinetik durch Bestimmung der Reaktionsprodukte Klarheit zu gewinnen.

Bei Betrachtung der Vorgänge beim Oxyduloxyd im allgemeinen darf als feststehend nach den für das Eisenoxyd erhaltenen Ergebnissen gelten: Oxydation bis etwa 1385° , Beständigkeit dagegen bei Temperaturen höher als 1385° . Der Beginn der Oxydation ist von KOHLMAYER¹⁾ zu 450° ermittelt worden.

Der Typus der Reaktion, welche durch die Gleichung: $4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ dargestellt wird, ist der eines heterogenen Systems. Gasförmiger Luftsauerstoff wirkt auf festen Magnetit ein unter Bildung eines festen Oxydationsproduktes, des Eisenoxydes. Da dieses nicht forttransportiert wird, ist anzunehmen, daß es eine schützende Haut bildet und also einen stark verzögernden Einfluß auf die Oxydation ausübt. Demnach spielen wie bei allen heterogenen Reaktionen Diffusionsvorgänge eine erhebliche Rolle. Als Temperaturgrenze für die Oxydation konnte eine Temperatur von etwa 1385° gelten.

Für die Temperaturen über 1385° nimmt die angegebene Gleichung den Charakter einer Dissoziationsgleichung an; sie sagt in diesem Falle aus, daß der Magnetit bei diesen Temperaturen stabil ist.

Als Ausgangsmaterial wurden Magnetit-Konzentrate von 0,31—0,22 mm Korngröße verwendet, welche durch fraktionierte magnetische Scheidung aus einem Roherz schwedischen Ursprungs mit 65 % Fe hergestellt waren. Eine Gesamtanalyse des für Analysenzwecke nicht weiter zerkleinerten Materials ergab folgende Zusammensetzung:

| | | |
|--------------------------------|---|--------------------------------|
| 70,8 % Fe und zwar | | |
| 30,35 % FeO | ~ | 97,9 % Fe_3O_4 |
| 1,74 % Al_2O_3 | | 0,02 % S |
| 0,23 % SiO_2 | | 0,09 % CaO |
| 0,07 % Mn | | 0,017 % MgO |
| 0,12 % P_2O_5 | | |

Versuche im Temperaturgebiet von 400° — 1200° .

Die Versuche sollten im Luftstrom vorgenommen werden, damit möglichst eine Annäherung an praktische Verhältnisse gegeben war. Zu ihrer Ausführung wurde für Temperaturen bis 800° ein elektrischer Ofen mit unedler Wicklung benutzt, für Temperaturen bis

¹⁾ l. c.

1200° ein Platinfolieofen und für die höchsten Temperaturen bis 1550° ein Iridiumofen. Die Versuchsanordnung war für Temperaturen bis 1200° überaus einfach: Mittels einer Wasserstrahlpumpe wurde in gleichmäßigem Strome Luft durch das Heizrohr des Ofens gesaugt, welche vor Eintritt in den Ofen sorgfältig getrocknet und von CO₂ befreit wurde. Die Substanz (6,0000 g für jeden Versuch) befand sich in einem Schiffchen aus Hartporzellan und war immer gleichmäßig etwa 5 mm hoch und 5 cm lang aufgeschichtet. Die Temperatur wurde mittels eines Platin-Platinrhodium-Thermoelements gemessen, dessen Löststelle sich dicht über der Substanz befand und das bei den Erstarrungspunkten des Bleis, Zinks, Antimons, Kochsalzes und Kupfers geeicht war. Die Innehaltung der Temperatur war durch Regulierung des Heizstromes mit einer Genauigkeit von $\pm 2^\circ$ möglich. Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung wird in Anbetracht der noch vorhandenen Fehlerquellen (Temperaturabfall im Querschnitt des Heizrohres und Ungenauigkeiten bei Bestimmung der Fixpunkte) für Temperaturen bis zu 1200° auf höchstens $\pm 5^\circ$ festgesetzt.

Vor der Ausführung der Versuche erschien es zunächst wichtig, den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit der Luft zu untersuchen und dann auch einen ungefähren Anhalt für die Länge der erforderlichen Versuchsdauer zu gewinnen. Durch Vorversuche wurde gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Vorganges unabhängig von der Größe der Sauggeschwindigkeit ist. Ferner wurde die Vermutung eines langsamen Umsatzes für Temperaturen unter 900° bestätigt. Unter diesen Umständen erübrigte sich eine genaue Innehaltung einer bestimmten Luftgeschwindigkeit für die endgültigen Versuche. Als Versuchsdauer wurden $\frac{1}{2}$ Stunde, 1, 2, 4, 8, 24, 100 Stunden gewählt und die Einwirkung von 400° ab um 100° steigend untersucht, nachdem die Vorversuche ergeben hatten, daß bei 300° noch keine Oxydation, bei 400° ganz geringe Anzeichen davon wahrnehmbar waren.

Die analytische Untersuchung beschränkte sich auf die Bestimmung des FeO-Gehaltes nach der Permanganatmethode unter sorgfältiger Fernhaltung von Luft. Die Probesubstanz wurde unter CO₂-Atmosphäre in konzentrierter HCl gelöst und nach Erkaltenlassen im CO₂-Strome die Lösung sofort mit n/50-Permanganatlösung titriert nach Zugabe der erforderlichen Titriermischung. Da flüchtige Bestandteile in dem Versuchsmaterial nicht anwesend waren, konnte auf eine analytische Bestimmung des Ge-

samt-Fe verzichtet werden; denn es konnte aus den ermittelten FeO-Gehalten die Sauerstoffaufnahme berechnet werden. Daraus ergab sich die Menge an gebildetem Fe_2O_3 . Die Ergebnisse der Versuche bis 1200° sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in

Tabelle 1.

Angenommener Gehalt des gepulverten Ausgangsproduktes: 95,5 % Fe_3O_4 .

| Versuchs- temperatur $^\circ\text{C}$ | Versuchs- dauer Stdn. | $\frac{1}{2}$ | 1 | 2 | 4 | 8 | 24 | 100 |
|---|-----------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 400 | Fe^{II} % | 22,72 | 22,70 | 22,92 | 22,60 | 22,45 | 22,60 | 21,63 |
| | Fe_3O_4 % | 94,5 | 94,3 | 95,1 | 94,0 | 93,2 | 93,8 | 89,8 |
| | Fe_2O_3 % | 0,97 | 1,24 | 0,41 | 1,50 | 2,30 | 1,70 | 5,70 |
| 500 | Fe^{II} % | 21,03 | 20,61 | 20,30 | 20,14 | 19,83 | 19,36 | 18,23 |
| | Fe_3O_4 % | 87,18 | 85,43 | 84,15 | 83,5 | 82,14 | 80,15 | 75,40 |
| | Fe_2O_3 % | 8,32 | 10,07 | 11,47 | 12,03 | 13,54 | 15,5 | 20,38 |
| 600 | Fe^{II} % | 19,56 | 19,46 | 18,89 | 18,52 | 17,5 | 16,88 | 15,75 |
| | Fe_3O_4 % | 81,1 | 80,6 | 78,15 | 76,8 | 72,5 | 70,2 | 65,2 |
| | Fe_2O_3 % | 14,47 | 14,94 | 17,41 | 18,75 | 23,03 | 25,40 | 30,33 |
| 700 | Fe^{II} % | 18,20 | 17,18 | 15,95 | 16,62 | 13,94 | 12,93 | 10,88 |
| | Fe_3O_4 % | 75,4 | 71,25 | 66,1 | 64,70 | 57,75 | 53,55 | 45,1 |
| | Fe_2O_3 % | 20,2 | 24,35 | 29,45 | 30,86 | 37,84 | 42,0 | 50,50 |
| 800 | Fe^{II} % | 16,60 | 15,28 | 12,77 | 12,27 | 10,80 | 7,92 | 4,35 |
| | Fe_3O_4 % | 68,80 | 63,35 | 52,78 | 50,80 | 44,73 | 32,79 | 18,0 |
| | Fe_2O_3 % | 26,70 | 32,15 | 42,75 | 44,70 | 50,80 | 62,71 | 77,50 |
| 900 | Fe^{II} % | 15,20 | 13,28 | 10,95 | 8,66 | 6,43 | 3,66 | 1,10 |
| | Fe_3O_4 % | 63,0 | 55,00 | 45,32 | 35,83 | 26,63 | 15,15 | 4,57 |
| | Fe_2O_3 % | 32,63 | 40,52 | 50,20 | 59,80 | 68,97 | 80,35 | 90,93 |
| 1000 | Fe^{II} % | 11,56 | 8,01 | 5,48 | 2,92 | 1,59 | 0,82 | 0,50 |
| | Fe_3O_4 % | 47,95 | 33,08 | 22,75 | 12,08 | 6,60 | 3,43 | 2,12 |
| | Fe_2O_3 % | 47,62 | 62,55 | 72,75 | 83,52 | 89,0 | 92,20 | 93,5 |
| 1100* | Fe^{II} % | 5,18 | 2,30 | 0,88 | 0,75 | 0,75 | — | — |
| | Fe_3O_4 % | 21,42 | 9,50 | 3,64 | 3,11 | 3,08 | — | — |
| | Fe_2O_3 % | 74,20 | 86,20 | 92,0 | 92,55 | 92,60 | — | — |
| 1200 | Fe^{II} % | 1,02 | 0,78 | 0,67 | 0,72 | — | 0,69 | 0,64 |
| | Fe_3O_4 % | 4,25 | 3,21 | 2,76 | 3,00 | — | 2,85 | 2,65 |
| | Fe_2O_3 % | 91,40 | 92,40 | 92,90 | 92,70 | — | 92,80 | 93,00 |
| 1100* $\frac{1}{4}$ st. | Fe^{II} % | 10,91 | — | — | — | — | — | — |
| | Fe_3O_4 % | 45,20 | — | — | — | — | — | — |
| | Fe_2O_3 % | 50,30 | — | — | — | — | — | — |

Fig. 1 wiedergegeben. Um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen, wurde eine Versuchsreihe wiederholt und zwar bei 900° . Die dabei gefundenen Werte stimmten mit den zuerst gefundenen innerhalb 3 % überein, was als genügend zu betrachten ist im Hin-

blick auf die verschiedenen Fehlerquellen, die für die Ermittlung des Fe_3O_4 -Gehaltes in Frage kommen — Schwankungen der Temperatur während der Versuche und Ungenauigkeiten bei der analytischen Bestimmung des zweiwertigen Eisens.

Ergebnis: Der Magnetit geht beim Erhitzen an der Luft bis zu Temperaturen von 1200° von 400° ab in Eisenoxyd über. Die Geschwindigkeit der Oxydation ist bei Temperaturen unter 1000° gering. So werden bei einer Korngröße von 0,31—0,22 mm nach

| | |
|-------------------------------|--------|
| 100 Stunden bei 400° : | 5,4 % |
| „ 500° : | 19,4 % |
| „ 600° : | 30,3 % |
| „ 700° : | 51,8 % |
| „ 800° : | 81,2 % |
| „ 900° : | 95,9 % |

des vorhandenen Fe_3O_4 -Gehaltes umgesetzt. Von 1000° bis 1200° erfolgt die Oxydation rascher; zur annähernd vollständigen Oxydation

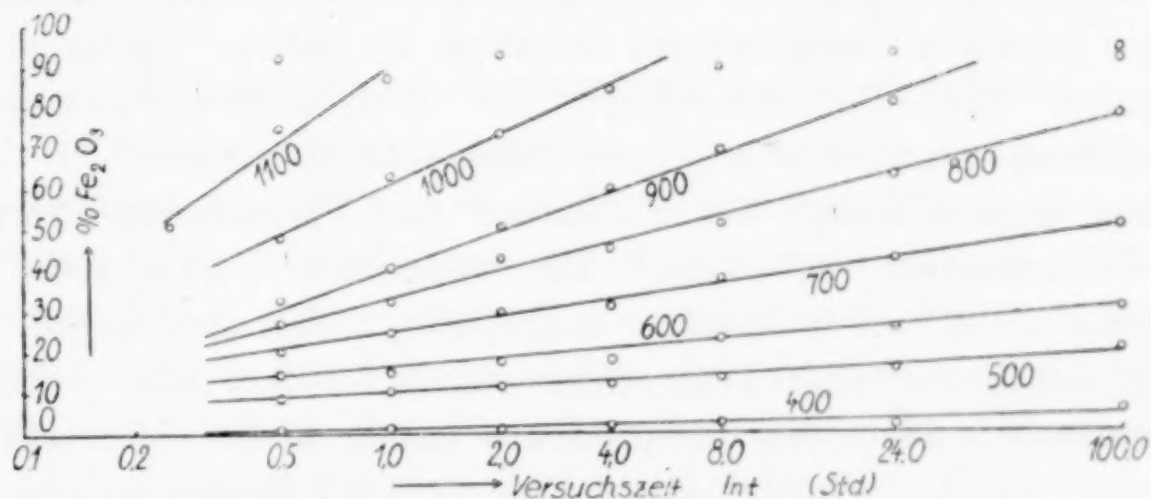


Fig. 1. Zunahme des Fe_2O_3 -Gehaltes der Röstprodukte.

sind bei eben dieser Korngröße bei 900° 40 Stunden, bei 1000° 10 Stunden, bei 1100° 2 Stunden und bei 1200° weniger als 1 Stunde nötig.

Die Zunahme des Fe_2O_3 -Gehaltes ist eine Funktion höheren Grades der Versuchsdauer. Benutzt man zur besseren Verteilung der einzelnen Versuchswerte bei der graphischen Darstellung auf dem verfügbaren Raum Logarithmenpapier, so zeigt sich, daß diese sich zu geraden Linien ordnen; der Oxydationsvorgang stellt sich so als logarithmische Funktion der Versuchsdauer heraus (Fig. 1).

Versuche im Temperaturgebiet von 1200 — 1550° .

In dem Temperaturgebiet oberhalb 1200° war mit besonderen Schwierigkeiten zu rechnen. Die Beständigkeit des Magnetits gegen

Luft oberhalb 1400° war nur dann einwandfrei nachzuweisen, wenn es gelang, die bei der Abkühlung der so hoch erhitzten Produkte in Luft während des Durchschreitens des Temperaturgebietes zwischen 1200° und 1000° eintretende Oxydation zu vermeiden. Unter diesen Umständen wurde die Abkühlung der Produkte in reinem Stickstoff vorgenommen, der durch Ausschütteln von rohem Stickstoff mit Pyrogallollösung hergestellt war. Im übrigen stimmte die Versuchsanordnung mit der oben beschriebenen überein. Es kam nur anstatt eines Heizrohres aus Quarz ein solches aus Pythagorasmasse zur Verwendung und anstatt des Porzellanschiffchens, das ja für diese Temperaturen nicht mehr in Frage kam, ein Platinschiffchen. Das zur Temperaturmessung benutzte Thermoelement war bei den Erstarrungspunkten des Antimons, Kupfers und Nickels geeicht. Als Heizstrom diente ein Batteriestrom von etwa 600 Amp. Stromstärke, der vermittle eines Wasserwiderstandes reguliert werden konnte. Bei Benutzung einer konstanten Widerstandsgröße für die Dauer des Versuchs gelang es, die Versuchstemperatur bis auf $\pm 3^{\circ}$ selbst bei den höchsten Temperaturen konstant zu halten. Unter diesen Umständen darf die Genauigkeit der Temperaturermittlung in diesem Temperaturgebiet zu $\pm 10^{\circ}$ eingeschätzt werden.

Zur Untersuchung des Einflusses der Versuchsdauer wurde eine Versuchsreihe bei 1400° mit steigender Versuchszeit von 1 Stunde, 2, 4 und 8 Stunden ausgeführt, wobei sich zeigte, daß der bei der betreffenden Temperatur stabile Zustand sich in kurzer Zeit einstellt; denn die Röstprodukte hatten einen gleichmäßigen Gehalt an Fe_3O_4 . Versuchszeiten von $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde mußten also vollständig ausreichen für die in Frage kommenden Umsetzungen.

Die Versuchstemperaturen wurden von 1250° ab von 50° zu 50° gestaffelt. Als Temperaturgrenze wurde 1550° gewählt; hier war mit Sicherheit ein Schmelzen des Magnetits zu erwarten, andererseits bei noch größerer Temperatursteigerung eine starke Einwirkung des Magnetits auf das Platin zu befürchten.

Die Röstprodukte zeigten im Gegensatz zu den Proben unter 1350° von 1400° ab ein glänzend schwarzes Aussehen und waren ganz außerordentlich hart, so daß sie nur schwierig aus dem Schiffchen zu entfernen waren. Die Ergebnisse ihrer analytischen Untersuchung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Ergebnis: Der Magnetit oxydiert sich nicht mehr in Luft bei Temperaturen von 1380° ab. Oberhalb 1450° hat der FeO-Gehalt der Röstprodukte fast denselben Betrag, den das Ausgangsprodukt

Tabelle 2.

| Dauer Stdh. | Temp. °C | 1250 | 1300 | 1350 | 1367 | 1400 | 1450 | 1463 | 1500 | 1548 |
|----------------|----------------------------------|-------|------|-------|------|-------|-------|-------|-----------------------------------|-------|
| $\frac{1}{2}$ | Fe ^{II} % | 1,07 | 1,47 | 3,01 | — | 15,94 | 19,12 | — | 20,86 | 21,35 |
| | Fe ₃ O ₄ % | 4,54 | 6,08 | 12,49 | — | 66,2 | 79,2 | — | analytisch nicht bestimmbar | |
| | Fe ₂ O ₃ % | 91,15 | 89,5 | 83,20 | — | 29,34 | 16,32 | — | | |
| 1 | Fe ^{II} % | 0,74 | 2,11 | — | 4,69 | 15,87 | — | 19,24 | — | — |
| | Fe ₃ O ₄ % | 3,05 | 8,74 | — | 19,1 | 65,8 | — | 80,0 | — | — |
| | Fe ₂ O ₃ % | 92,6 | 87,0 | — | 76,6 | 29,7 | — | 15,56 | — | — |

besitzt. Der Schmelzpunkt liegt bei 1550°. Aus der Messung der Magnetisierbarkeit dieser Röstprodukte, deren Ergebnisse an anderer Stelle veröffentlicht wurden¹⁾, geht außerdem hervor, daß ein Teil des FeO-Gehaltes nicht als Fe₃O₄ vorliegt, sondern freies FeO sich gebildet hat. Die Menge, die durch Rechnung aus den Magnetisierungswerten bestimmt werden kann, beträgt bei 1500° etwa 2% und bei 1550° etwa 3% freies FeO, übereinstimmend mit den von RÜER und NAKAMOTO²⁾ gefundenen Werten.

Mikroskopische Untersuchung der Röstprodukte.

Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung der Röstprodukte rechtfertigen die bei der Wahl der Versuchsbedingungen gemachte Annahme über den Verlauf des Oxydationsvorganges. Das entstandene Fe₂O₃ sollte demnach eine schützende Hülle um den unoxydierten Kern des Kornes bilden und die Schnelligkeit des Umsatzes also auch zu der Durchlässigkeit dieser Hülle für den Luft-sauerstoff in einer gewissen Beziehung stehen.

Eine direkte Bestätigung dieser Annahme durch mikroskopische Untersuchung der Röstprodukte war im Interesse der weiteren Verarbeitung der Versuchsergebnisse erwünscht.

Die Anwendung der SCHNEIDERHÖHN'schen³⁾ Einbettungsmethode auf 3 Röstprodukte, die bei 900° und Versuchszeiten von $\frac{1}{2}$ Std., 15 Stdh. und 120 Stdh. erhalten wurden, zeigte folgende Resultate:

Während das Ausgangsprodukt eine gleichmäßige Verteilung der Bestandteile zeigt, besitzt das nach $\frac{1}{2}$ stündiger Röstung erhaltene Produkt (Fig. 2, Tafel 4) deutlich ausgeprägte Randzonen, die sich durch ihre hellere Farbe und dadurch bedingte

¹⁾ Glückauf 40 (1926), 1297.

²⁾ l. c.

³⁾ SCHNEIDERHÖHN, Anleitung zur mikroskopischen Bestimmung von Mineralien.

Reflexionskraft von der unveränderten Grundmasse unterscheiden. An dem 15 Stunden bei 900° behandelten Material (Fig. 3, Tafel 4) kann man erkennen, daß die Oxydation weiter fortgeschritten ist und daß die oxydierte Hülle stärker geworden ist. Gleichzeitig sind Oxydationswirkungen im Innern der Körper zu bemerken, die beweisen, daß der Luftsauerstoff durch Spalten und Klüfte weiter ins Innere der Körner vorgedrungen ist. In dem vollständig abgerösteten Produkt (Fig. 4, Tafel 4), ist keine dunkel gefärbte Grundmasse mehr festzustellen. Der Korninhalt hat wieder ein einheitliches Aussehen. Diese Befunde wurden bestätigt durch erneutes Anschleifen und Ätzen.

Theoretische Betrachtung der Versuchsergebnisse.

Die chemische Untersuchung der Röstprodukte bis 1200° hatte ergeben, daß die Oxydation des Magnetits eine logarithmische Funktion der Versuchszeit bildet von der allgemeinen Form:

$$\left. \begin{aligned} y &= A + B \cdot \ln t \\ y &= \text{gebildete Menge Fe}_2\text{O}_3 \\ A, B &= 2 \text{ Konstanten} \\ t &= \text{Versuchsdauer.} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Für die verschiedenen Temperaturen lassen sich die Isothermen aus den Versuchswerten nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmen.

Von den beiden Koeffizienten zeigt A als Abschnitt auf der Ordinatenachse, welche hier durch den Punkt $t = 1$ gelegt ist, die Fe_2O_3 -Bildung nach einstündigem Erhitzen an, während B den für die Oxydationsgeschwindigkeit ausschlaggebenden Faktor darstellt. Den Abschnitt auf der Abszissenachse erhält man, wenn man y gleich Null setzt und den diesbezüglichen Wert a von t bestimmt:

$$\ln a = -\frac{A}{B}. \quad (2)$$

Tabelle 3.

| Temperatur °C | $\ln a$ | a |
|------------------|----------|--------|
| 400 | — 0,9388 | 0,391 |
| 500 | — 4,6009 | 0,0100 |
| 600 | — 4,8263 | 0,0080 |
| 700 | — 4,3655 | 0,0127 |
| 800 | — 3,6253 | 0,0266 |
| 900 | — 3,2358 | 0,0393 |
| 1000 | — 3,7490 | 0,0235 |
| 1100 | — 3,3879 | 0,0336 |

Aus den in Tabelle 3 zusammengestellten Ergebnissen geht hervor, daß man über die Bedeutung von a keine bestimmte Aussage machen kann. Jedenfalls kann man es mit Bestimmtheit weder als eine Konstante noch als eine Funktion der Temperatur erkennen.

Führt man den reziproken Wert von B als b ein und schreibt man (1) in inverser Form, so erhält man schließlich für den Oxydationsvorgang das Exponentialgesetz:

$$t = a \cdot e^{by} - a, \quad (3)$$

das TAMMANN¹⁾ bei der Oxydation von Metallen für die Schichtdicken der Anlauffarben festgestellt hat. Die Oxydationsgeschwindigkeit folgt daraus als:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{ab} \cdot e^{-by}; \quad (4)$$

zu Beginn der Reaktion hat sie den Wert:

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} = \frac{1}{a \cdot b}; \quad (5)$$

woraus das Exponentialgesetz in einer von a unabhängigen Form gewonnen wird:

$$\frac{dy}{dt} = \left(\frac{dy}{dt}\right)_{t=0} \cdot e^{-by}, \quad (6)$$

b bestimmt die Abnahme der Oxydationsgeschwindigkeit bei zunehmender Schichtdicke und erweist sich von der Temperatur abhängig. Eine Darstellung der Werte in Beziehung zur Temperatur führt zu einer Exponentialkurve; der Logarithmus von b muß also eine lineare Funktion sein. In der Tat zeigt sich, daß die Werte $\ln b$ für die untersuchten Temperaturen auf einer geraden Linie liegen. Daraus folgt die Gleichung der logarithmischen Geraden in der Form:

$$\ln b = \ln b_0 - c(T - T_0). \quad (7)$$

Hierbei ist T_0 gleich 673° C, b_0 und c sind zwei Konstanten.

Dafür kann man auch schreiben:

$$b = b_0 \cdot e^{-c \cdot (T - T_0)}. \quad (8)$$

Für die Bedeutung der Versuchsergebnisse erschien es wichtig, sie von der Korngröße der Substanz unabhängig zu machen, m. a. Worten sie auf die Schichtdicken zu übertragen, wodurch sie Allgemeingültigkeit erlangen mußten. Bei der mikroskopischen Beobachtung der Ausgangssubstanz zeigte sich, daß die Kriställchen fast

¹⁾ TAMMANN und KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 123 (1922), 196.

durchweg die Form von Oktaedern hatten, von denen zwei gegenüberliegende Ecken durch Würfel Flächen abgestumpft waren. Die Bestimmung der kleinsten und größten Durchmesser auf mikroskopischem Wege ergab für die Achsen folgende mittleren Werte:

Oktaederachse: $a = 0,221 \text{ mm}$

abgestumpfte Achse: $b = 0,109 \text{ mm}$,

womit das Volumen des Durchschnittskornes bestimmt war. Unter der Voraussetzung, daß sich die Oxydation in den einzelnen Körnern in gleichmäßigen Schichten vollzieht, der Restkörper also unverändertes Fe_3O_4 darstellt, ergibt sich die Schichtdicke aus den Fe_3O_4 -Gehalten der einzelnen Röstprodukte als Wurzel einer kubischen Gleichung. Eine Zusammenstellung für die gesamten Röstprodukte bringt Tabelle 4 und Fig. 5.

Tabelle 4.

| Temperatur ° C | Versuchsdauer Std. | 1/4 | 1/2 | 1 | 2 | 4 | 8 | 24 | 100 |
|-------------------|--------------------|------|------|------|------|---------|------|---------|--------------------|
| 400 | Schichtdicke | — | 3,1 | 3,3 | 2,8 | 3,4 | 3,8 | 3,5 | 4,6 |
| 500 | | — | 7,1 | 8,1 | 8,8 | 9,1 | 9,9 | 11,1 | 14,0 |
| 600 | | — | 10,6 | 10,8 | 12,3 | 13,0 | 15,7 | 17,1 | 20,5 |
| 700 | | — | 14,0 | 16,6 | 19,9 | 20,8 | 25,4 | 28,5 | 32,3 |
| 800 | | — | 18,1 | 20,7 | 25,9 | 27,6 | 32,7 | 43,5 | 61,7 |
| 900 | μ | — | 18,5 | 24,8 | 32,4 | 40,4 | 50,5 | 66,2 | 89,8 ¹⁾ |
| 1000 | | — | 29,9 | 43,2 | 55,2 | 71,7 | 83,9 | n. ber. | n. ber. |
| 1100 | | 32,5 | 56,8 | 76,9 | 93,0 | n. ber. | — | — | — |

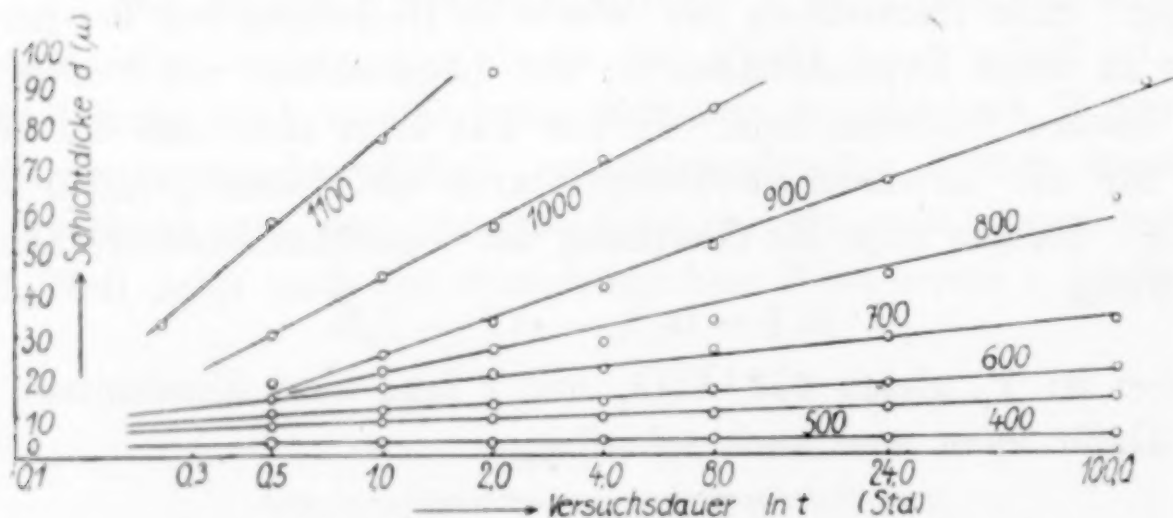


Fig. 5. Zunahme der Schichtdicken der Röstprodukte.

Aus den hieraus sich ergebenden Gleichungen für die einzelnen Isothermen folgt die Funktion b in den auf die Schichtdicken bezüglichen Werten (gemessen in μ).

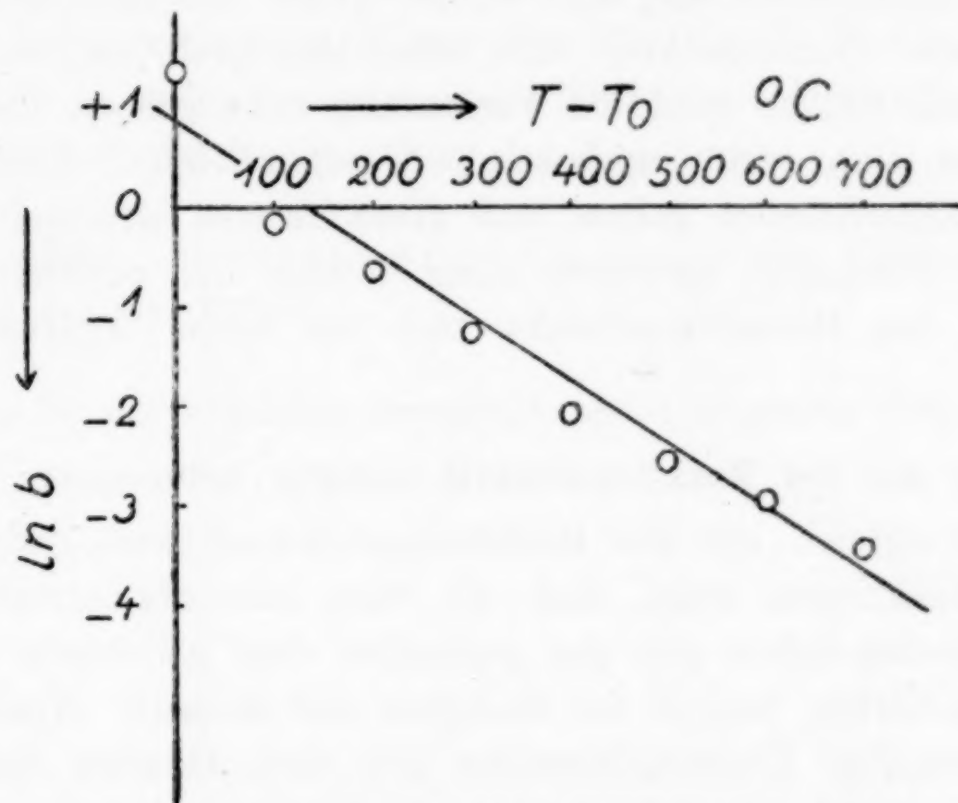
$$b = 3,624 \cdot e^{-0,00646(T - T_0)} . \quad (9)$$

¹⁾ Versuchsdauer 120 Stunden.

Tabelle 5 bringt einen Vergleich der gefundenen Werte mit den nach (9) errechneten, eine graphische Darstellung davon Fig. 6.

Tabelle 5.

| Temperatur °C | b gefunden | $\ln b$ | $\ln b$ berechnet | b berechnet |
|------------------|-----------------|----------|----------------------|------------------|
| 400 | 3,837 | 1,3498 | 0,8344 | 3,624 |
| 500 | 0,831 | - 0,1856 | - 0,1886 | 0,819 |
| 600 | 0,511 | - 0,6722 | - 0,4572 | 0,633 |
| 700 | 0,283 | - 1,2609 | - 1,1030 | 0,332 |
| 800 | 0,125 | - 2,0802 | - 1,7488 | 0,174 |
| 900 | 0,076 | - 2,5821 | - 2,3946 | 0,091 |
| 1000 | 0,051 | - 2,9796 | - 3,0404 | 0,048 |
| 1100 | 0,031 | - 3,4684 | - 3,6862 | 0,025 |

Fig. 6. Werte von $\ln b$ für die Versuchstemperaturen.

Geltungsbereich des Exponentialgesetzes.

Über den Geltungsbereich der abgeleiteten Gesetze gibt Fig. 1 Aufschluß. Man ersieht daraus, daß dieser keineswegs unbeschränkt ist. Die Oxydation nimmt den vorgeschriebenen Verlauf nur bis zu Konzentrationen von 90 bis 92 % Fe_2O_3 , entsprechend einem Fe_3O_4 -Gehalt von 8–10 %. Zur Entfernung der letzten Reste von Fe_3O_4 ist viel mehr Zeit notwendig, als das Exponentialgesetz verlangt. Unter diesen Umständen ist es nicht erstaunlich, daß bei dieser geringen Korngröße sogar bei Innehaltung einer so langen Versuchsdauer von 100 Stunden eine völlige Oxydation des Magnetits nicht erreicht wurde. Selbst bei der Versuchstemperatur von 1000°, wo-

bei offenbar die Reaktion am vollständigsten verläuft, beträgt der Fe_3O_4 -Gehalt nach 100 Stunden immer noch 2,1 %.

Damit soll nicht gesagt sein, daß eine diesem Gehalt entsprechende Schichtdicke von $96\ \mu$ gerade die Grenze für den Geltungsbereich des Exponentialgesetzes bildet. Besondere Versuche an 10 mm großen Magnetitkristallen bei einer Temperatur von 1200° zeigten vielmehr, daß die Oxydation bis zu erheblich stärkeren Schichtdicken noch nach diesem Gesetz verläuft. So betrug die Zusammensetzung von 4 Kristallen nach $20\frac{3}{4}$, 25, 50 und 100 Stunden Versuchsdauer 48,8 %, 52,2 %, 33,0 % und 22,2 % Fe_3O_4 , entsprechend einer Dicke von 0,86 mm, 1,19 mm, 1,78 mm und 2,67 mm der Fe_2O_3 -Schicht. Diese Erweiterung des Gültigkeitsbereichs der TAMMANN'schen Beziehung auf relativ große Schichtdicken ist bemerkenswert. Berücksichtigt man außerdem noch, daß sie auch für Oxyde gültig ist, so wird die Vermutung nahe gelegt, daß es sich hierbei um eine recht umfassende Gesetzmäßigkeit handelt. Es darf als wahrscheinlich gelten, daß diese Gesetze allgemein für jede Oxydation Gültigkeit besitzen, wenn sowohl der oxydierte Körper als auch das Reaktionsprodukt sich im festen Aggregatzustand befinden.

Vergleich mit der Reaktionskinetik anderer heterogener Systeme.

Ein Vergleich mit der Reaktionsgeschwindigkeit anderer heterogener Reaktionen zeigt, daß sie dazu eine Sonderstellung einnehmen, insbesondere gilt das gegenüber dem gleichfalls von TAMMANN¹⁾ studierten Angriff der Halogene auf Metalle. Hierbei ergibt sich vollständige Übereinstimmung mit dem Gesetze der Hydrodiffusion, und demgemäß werden die Schichtdicken in Abhängigkeit von der Zeit durch parabolische Kurven dargestellt. Während nun TAMMANN für den Vorgang die Geltung zweier verschiedener Diffusionsgesetze annimmt, ohne jedoch eine Deutung des Oxydationsvorganges zu geben, erscheint es für die Klärung des Sachverhalts richtiger, das Diffusionsgesetz, das für die Hydrodiffusion und auch für die Wärmebewegung gültig ist und dessen Vorliegen bei den meisten heterogenen Reaktionen erwiesen ist, auch für unseren Fall als bestehend anzuerkennen. Da allein bestimmenden Einfluß für den Reaktionsverlauf heterogener Reaktionen der am langsamsten verlaufende Vorgang besitzt und durch das Exponentialgesetz für die Oxydation ein langsamerer Verlauf gegeben ist, als

¹⁾ l. c.

es dem Diffusionsgesetz entspricht, wird nur eine Folgerung zu ziehen möglich sein, nämlich, daß hier die Diffusionsgeschwindigkeit nicht das Tempo der Reaktion bestimmt, sondern ein langsamer verlaufender Vorgang maßgebend ist, womit auch die Unabhängigkeit von der Luftgeschwindigkeit im Einklang steht. Über die Natur dieses Vorganges konnten unter den gegebenen Bedingungen die Versuche nichts aussagen, und es wird deshalb das für die Oxydationsgeschwindigkeit gültige Gesetz, insbesondere die Bedeutung der dabei auftretenden Konstanten, noch unerklärt bleiben.

Für die lebenswürdige Unterstützung bei Ausführung der Arbeit bin ich meinen verehrten Lehrern zu Dank verpflichtet Herrn Prof. Dr.-Ing. W. GROSS, auf dessen Anregung die Untersuchung begonnen wurde, Herrn Prof. Dr.-Ing. V. TAFEL, in dessen Institut sie ausgeführt wurde, sowie Herrn Prof. Dr. phil. A. EUCKEN für die freundliche Nachprüfung der Ergebnisse.

Breslau, Metallhüttenmännisches Institut der Technischen Hochschule, im Oktober 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1926.

Das System $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$.

Von FRANZ HÖLZL und H. CROTOGINO.

Mit 10 Figuren im Text.

Über das System $\text{NaCl--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ sind schon von mehreren Autoren Angaben gemacht worden, die im Zusammenhange mit den Untersuchungen der Lösungsgleichgewichte des reziproken Salzpaares $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{K}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{Cl}_2$ stehen, welche die Grundlage der Salpeterkonvertierung bilden. 1910 hat KENJIRA UYEDA¹⁾ die 25°-Isotherme festgelegt, 1915 folgte eine Arbeit von W. REINDERS²⁾, der die Untersuchungen auf 5°, 25°, 50° und 100° ausdehnte. In beiden Arbeiten wurden für 25° die Zusammensetzungen einer Anzahl von Salzlaugen bestimmt, die entweder an Chlornatrium oder an Natriumnitrat gesättigt waren, während die Lösung an der anderen Komponente ungesättigt blieb. Für andere Temperaturen lagen aber solche Bestimmungen nicht vor, sondern nur Angaben von Lösungen, die gleichzeitig an beiden Salzen NaCl und NaNO_3 gesättigt sind, in denen also zwei Bodenkörper existieren.

Die vorliegende Arbeit dehnt nun die Bestimmung von Lösungen, die nur an einer Komponente gesättigt sind, auf das ganze Temperaturgebiet aus, in dem Wasser als flüssige Phase vorhanden ist; sie zieht also auch das Eisgebiet und die Siedegrenze des Systems in den Bereich der Untersuchungen. Es wurden die Isothermen von 0°, 15°, 25°, 50°, 83° und 103° bestimmt. Die Resultate sind sowohl in Gewichtsprozenten als auch nach VAN 'T HOFF in Doppelmolen der Salze, bezogen auf 1000 Mol Wasser wiedergegeben.

Die benützte Apparatur bestand aus einem Thermostatentopf, in dem unter dem Flüssigkeitsspiegel eine wagrecht drehbare Achse angebracht war. Auf dieser Achse befanden sich Klammern zum Halten der Gefäße. Als Badflüssigkeit diente Wasser, bzw. für die 103°-Isotherme Chlormagnesiumlauge. Die Konstanz der Tem-

¹⁾ *Memoires of Science and Engineering Kyoto Imperial University* 1910 p. 225, 226.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 93 (1915), 202.

peratur wurde vermittels eines Toluolregulators erzielt; bei 103° und 83° wurde das Toluol durch Xylol ersetzt.

Die Probenahme geschah bei 15° und 25° durch Abfiltrieren des Bodenkörpers von der Lösung. Der Bodenkörper wurde mikroskopisch auf seine Bestandteile untersucht, das Filtrat analysiert. Bei allen anderen Temperaturen wurden Pipetten nach HÜTTNER mit Vakuummantel benutzt, die mit Wattefiltern versehen waren.

Da die Lösungen keine besondere Neigung zur Übersättigung zeigen, genügte zur Gleichgewichtseinstellung der Systeme vierstündiges Schütteln im Thermostaten. Die Versuchstemperatur wurde in allen Fällen sowohl von oben als auch von unten erreicht. Die Analysen der so erhaltenen Gleichgewichtslösungen wichen untereinander um höchstens $0,3\%$ ab. Im folgenden sind die Mittelwerte aus diesen Bestimmungen angegeben.

Von der Ermittlung der spezifischen Gewichte wurde Abstand genommen, da die HÜTTNER-Pipette kein exaktes Abmessen eines bestimmten Volumens erlaubt.

Die Kryotemperaturen wurden durch Aufnahme der Zeitabkühlungskurven unter mechanischem Rühren in einem in die Kältemischung (Eis, Magnesiumchlorid, bzw. Ammonnitrat) getauchten Weithalskolben bestimmt. Der Temperaturabfall wurde von 10 zu 10 Sekunden an einem $\frac{1}{2}^\circ$ -Thermometer abgelesen und die auftretenden Haltepunkte als Kryotemperaturen festgehalten. Die angegebenen Zahlen sind der Durchschnitt aus je 3 bis 4 Bestimmungen, die bis zu 1% in der Zusammensetzung der Lösungen untereinander differieren, in den Temperaturen aber auf $0,25\%$ übereinstimmen.

Die Siedetemperatur wurde in einem Becherglas mit eingepaßtem Deckel, das in ein Wärmebad von konzentrierter Magnesiumchloridlösung getaucht wurde, ermittelt. Rührer, Thermometer und ein Glasrohr zum Abblasen der Dämpfe wurden durch den Deckel des Gefäßes eingeführt. Das Bad wurde jeweils bis auf $4\text{--}5^\circ$ unter die Siedetemperatur erhitzt. Nach 10 Minuten intensiven Rührens wurde die Temperatur allmählich gesteigert. Der Siedepunkt ergab sich aus der Konstanz der Temperatur der Versuchslösung bei weiterem Erhitzen des Bades. Hierbei dienten ein erster Versuch zur Orientierung und drei weitere Versuche mit möglichst gleichen Laugenmengen, Erhitzungs- und Siedezeiten zur genauen Festlegung der Resultate. Trotzdem differierten diese bei gleicher Siedetemperatur oftmals bis zu 2% in der Zusammensetzung der Lösungen untereinander, da die Probenahme mit der HÜTTNER-Pipette selbst

bei sorgfältiger Vorwärmung (bei hohen Temperaturen) den Nachteil hat, daß eine gewisse Menge des Wassers in der Probe während dieser Operation verdampft. Die für die gesättigten Lösungen der Salze NaNO_3 , bzw. NaCl gefundenen Siedetemperaturen sind um $0,2$ bis $0,3^\circ$ niedriger als die im LANDOLT angegebenen.

Zur Bestimmung der Nitrate wurden die alkalischen Lösungen mit DEVARDA-Legierung reduziert und der Stickstoff als Ammoniak in eine Vorlage mit gemessenem Säuregehalt destilliert und titriert. Chlor wurde mit $0,1$ n-Silbernitrat unter Benutzung von Kaliumchromat als Indicator titriert. Kontrollen wurden gewichtsanalytisch gemacht. Zur Überprüfung der Nitratbestimmungen wurden die zu untersuchenden Lösungen in wiederholten Fällen mit Schwefelsäure abgeraucht und das Gesamtnatrium als Na_2SO_4 gewogen und der maß- oder gewichtsanalytisch gefundene Chlorgehalt derselben Lösung entsprechend eingerechnet.

Resultate:

Isotherme für $t = 0^\circ$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H_2O Mol | | Bodenkörper | Anmerkung |
|-----|------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|---|-----------|
| | NaCl | NaNO_3 | H_2O | Na_2Cl_2 | $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ | | |
| 1 | 0,0 | 42,2 | 57,8 | 0,0 | 77,6 | NaNO_3 | LANDOLT |
| 2 | 3,4 | 38,3 | 58,3 | 9,0 | 69,5 | " | |
| 3 | 8,7 | 30,0 | 61,3 | 21,9 | 51,8 | " | |
| 4 | 14,2 | 23,2 | 59,6 | 36,5 | 46,6 | " | |
| 5 | 17,0 | 26,2 | 59,8 | 43,8 | 41,0 | $\text{NaCl}, \text{NaNO}_3$ | |
| 6 | 16,8 | 23,3 | 59,9 | 44,2 | 40,5 | " | |
| 7 | 18,6 | 19,5 | 61,9 | 46,3 | 33,3 | NaCl | |
| 8 | 20,2 | 15,2 | 64,6 | 48,3 | 25,0 | " | |
| 9 | 21,6 | 11,4 | 67,0 | 49,7 | 18,0 | " | |
| 10 | 26,0 | 0,5 | 73,5 | 54,4 | 0,7 | NaCl | |
| | | | | | | $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | |
| 11 | 26,3 | 0,0 | 73,9 | 54,4 | 0,0 | $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | LANDOLT |

Isotherme für $t = 15^\circ$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H_2O Mol | | Bodenkörper | Anmerkung |
|-----|------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----------|
| | NaCl | NaNO_3 | H_2O | Na_2Cl_2 | $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ | | |
| 12 | 0,0 | 45,6 | 54,4 | 0,0 | 88,8 | NaNO_3 | LANDOLT |
| 13 | 3,9 | 39,9 | 56,2 | 10,7 | 75,2 | " | |
| 14 | 8,0 | 35,3 | 56,7 | 21,8 | 66,0 | " | |
| 15 | 12,4 | 31,0 | 56,6 | 33,8 | 58,0 | " | |
| 16 | 15,1 | 28,6 | 56,3 | 41,3 | 53,8 | $\text{NaCl} + \text{NaNO}_3$ | |
| 17 | 15,2 | 28,7 | 56,1 | 41,8 | 54,2 | " | |
| 18 | 17,3 | 22,7 | 60,0 | 44,4 | 40,1 | NaCl | |
| 19 | 20,0 | 15,9 | 64,2 | 48,0 | 26,2 | " | |
| 20 | 26,4 | 0,0 | 73,6 | 55,2 | 0,0 | " | LANDOLT |

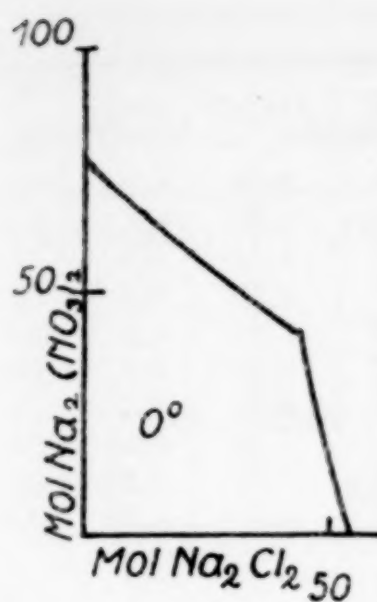


Fig. 1.

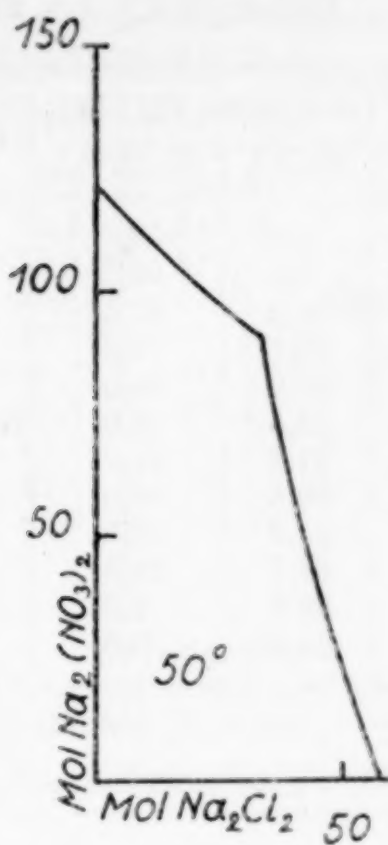


Fig. 4.

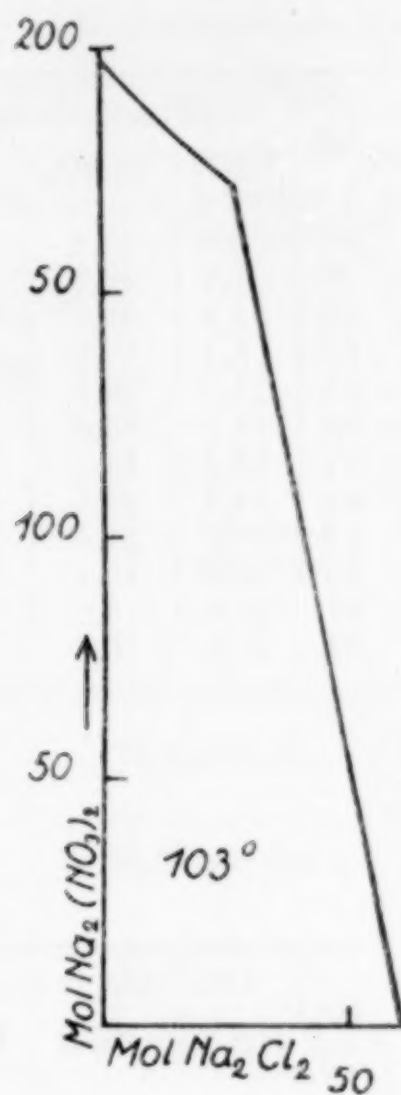


Fig. 6.

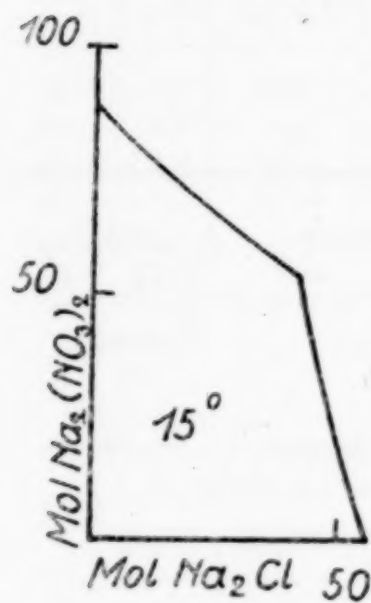


Fig. 2.

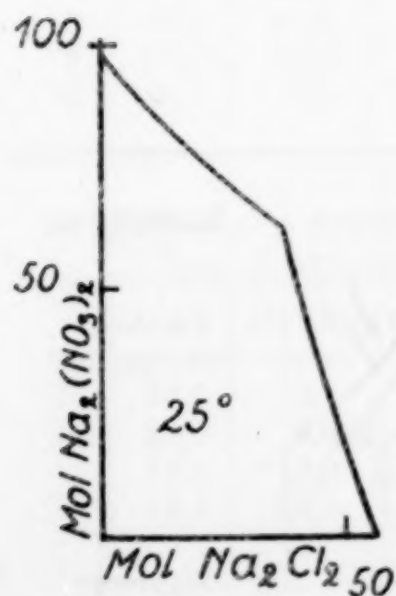


Fig. 3.

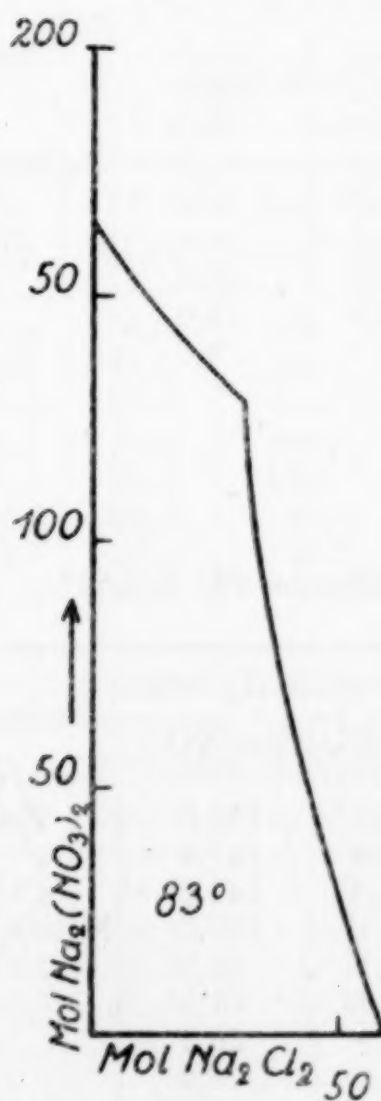


Fig. 5.

Die
Isothermen
des Systems
 $\text{NaNO}_3\text{--NaCl--H}_2\text{O}$.

Isotherme für $t = 25^\circ$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H ₂ O Mol | | Bodenkörper | Anmerkung |
|-----|------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|---|--------------------------|-----------|
| | NaCl | NaNO ₃ | H ₂ O | Na ₂ Cl ₂ | Na ₂ (NO ₃) ₂ | | |
| 21 | 0,0 | 47,8 | 52,3 | 0,0 | 97,0 | NaNO ₃ | LANDOLT |
| 22 | 1,7 | 45,7 | 52,3 | 5,0 | 92,1 | " | |
| 23 | 5,6 | 41,0 | 53,4 | 16,2 | 81,5 | " | |
| 24 | 8,1 | 37,8 | 54,0 | 23,1 | 74,0 | " | |
| 25 | 11,7 | 33,6 | 54,7 | 33,0 | 65,0 | " | |
| 26 | 13,3 | 32,0 | 54,7 | 37,5 | 62,0 | NaNO ₃ + NaCl | |
| 27 | 13,2 | 32,1 | 54,7 | 37,2 | 62,2 | " | |
| 28 | 14,7 | 28,1 | 57,2 | 39,6 | 52,0 | NaCl | |
| 29 | 17,5 | 21,4 | 61,1 | 44,1 | 37,0 | " | |
| 30 | 20,0 | 15,4 | 64,6 | 47,7 | 25,3 | " | |
| 31 | 23,8 | 6,5 | 69,7 | 52,6 | 9,9 | " | |
| 32 | 26,5 | 0,0 | 73,5 | 54,5 | 0,0 | " | LANDOLT |

Isotherme für $t = 50^\circ$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H ₂ O Mol | | Bodenkörper | Anmerkung |
|-----|------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|---|--------------------------|-----------|
| | NaCl | NaNO ₃ | H ₂ O | Na ₂ Cl ₂ | Na ₂ (NO ₃) ₂ | | |
| 33 | 0,0 | 53,3 | 46,7 | 0,0 | 120,9 | NaNO ₃ | LANDOLT |
| 34 | 5,0 | 47,4 | 47,6 | 16,2 | 105,5 | " | |
| 35 | 8,5 | 43,3 | 44,2 | 27,2 | 95,2 | " | |
| 36 | 10,1 | 41,5 | 48,4 | 31,8 | 90,6 | NaNO ₃ + NaCl | |
| 37 | 10,0 | 41,3 | 48,7 | 32,2 | 90,4 | " | |
| 38 | 10,6 | 39,7 | 49,7 | 32,7 | 84,6 | NaCl | |
| 39 | 14,6 | 29,6 | 55,8 | 40,3 | 56,2 | " | |
| 40 | 20,6 | 15,2 | 64,2 | 49,4 | 25,0 | " | |
| 41 | 26,9 | 0,0 | 73,1 | 56,7 | 0,0 | " | LANDOLT |

Isotherme für $t = 83^\circ$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H ₂ O Mol | | Bodenkörper | Anmerkung |
|-----|------------------|-------------------|------------------|---------------------------------|---|--------------------------|-------------------------|
| | NaCl | NaNO ₃ | H ₂ O | Na ₂ Cl ₂ | Na ₂ (NO ₃) ₂ | | |
| 42 | 0,0 | 60,4 | 39,6 | 0,0 | 162,0 | NaNO ₃ | LANDOLT |
| 43 | 2,6 | 57,4 | 40,0 | 10,0 | 152,0 | " | interpoliert |
| 44 | 5,6 | 54,1 | 40,3 | 21,4 | 141,2 | " | |
| 45 | 7,9 | 50,2 | 41,9 | 29,1 | 127,0 | NaNO ₃ + NaCl | |
| 46 | 9,2 | 43,7 | 47,1 | 30,1 | 98,3 | NaCl | |
| 47 | 13,7 | 31,7 | 54,6 | 38,8 | 61,5 | " | |
| 48 | 20,9 | 15,9 | 63,2 | 50,9 | 26,7 | " | |
| 49 | 27,6 | 0,0 | 72,4 | 59,0 | 0,0 | " | LANDOLT interpoliert |

Isotherme für $t = 103^\circ$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H_2O Mol | | Bodenkörper | Anmerkung |
|-----|------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|
| | NaCl | NaNO_3 | H_2O | Na_2Cl_2 | $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ | | |
| 50 | 0,0 | 65,0 | 35,0 | 0,0 | 197,0 | NaNO_3 | LANDOLT interpoliert |
| 51 | 2,5 | 62,2 | 35,3 | 10,9 | 185,7 | " | |
| 52 | 4,0 | 60,1 | 35,9 | 17,2 | 177,4 | " | |
| 53 | 6,6 | 58,2 | 35,2 | 28,1 | 170,4 | $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ | |
| 54 | 6,5 | 58,3 | 35,2 | 27,7 | 171,0 | " | |
| 55 | 7,6 | 53,0 | 39,4 | 29,7 | 142,5 | NaCl | LANDOLT interpoliert |
| 56 | 11,7 | 43,0 | 45,3 | 39,8 | 100,6 | " | |
| 57 | 16,0 | 31,7 | 52,3 | 47,1 | 64,2 | " | |
| 58 | 22,5 | 15,3 | 62,2 | 55,7 | 26,1 | " | |
| 59 | 28,2 | 0,0 | 71,8 | 61,6 | 0,0 | " | |

Kryopunkte.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H_2O Mol | | Temperatur | Bodenkörper |
|-----|------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------|---|
| | NaCl | NaNO_3 | H_2O | Na_2Cl_2 | $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ | | |
| 60 | 0,0 | 36,9 | 63,1 | 0,0 | 62,0 | $-18,5^\circ$ | $\text{NaNO}_3 + \text{Eis}^1)$ |
| 61 | 4,67 | 30,1 | 65,3 | 11,0 | 48,9 | $-20,6^\circ$ | " |
| 62 | 12,3 | 22,3 | 65,4 | 29,9 | 36,1 | $-24,9^\circ$ | " |
| 63 | 13,7 | 20,6 | 65,7 | 32,0 | 33,2 | $-25,9^\circ$ | $\text{NaNO}_3 + \text{Eis}$ $+ \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 64 | 22,5 | 0,0 | 77,5 | 44,5 | 0,0 | $-20,6^\circ$ | $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Eis}^1)$ |

Siedepunkte.

 $b = 730\text{--}740\text{ mm.}$

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H_2O Mol | | Temperatur | Bodenkörper |
|-----|------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------------|-------------------------------|
| | NaCl | NaNO_3 | H_2O | Na_2Cl_2 | $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ | | |
| 65 | 0,0 | 67,6 | 32,4 | 0,0 | 220 | $119,0^\circ$ | $\text{NaNO}_3^1)$ |
| 66 | 2,1 | 65,4 | 32,5 | 10,0 | 213 | $119,6^\circ$ | " |
| 67 | 5,6 | 62,1 | 32,2 | 26,6 | 204 | $119,0^\circ$ | $\text{NaNO}_3 + \text{NaCl}$ |
| 68 | 5,4 | 59,9 | 34,7 | 24,5 | 183 | $118,7^\circ$ | NaCl |
| 69 | 6,5 | 55,0 | 38,5 | 26,0 | 151 | $116,3^\circ$ | " |
| 70 | 10,4 | 41,6 | 48,0 | 33,4 | 91,8 | $112,2^\circ$ | " |
| 71 | 18,2 | 22,4 | 59,4 | 47,2 | 40,2 | $109,5^\circ$ | " |
| 72 | 28,5 | 0,0 | 71,5 | 61,4 | 0,0 | $107,7^\circ$ | " ¹⁾ |

Koexistenz von NaCl und $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

| Nr. | Gewichtsprocente | | | Auf 1000 H_2O Mol | | Temperatur | Bodenkörper |
|-----|------------------|-----------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------|-----------------|--|
| | NaCl | NaNO_3 | H_2O | Na_2Cl_2 | $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ | | |
| 73 | 26,3 | 0,0 | 73,9 | 54,4 | 0,0 | $+0,15^\circ$ | $\text{NaCl} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^1)$ |
| 74 | 26,0 | 0,5 | 73,5 | 54,4 | 0,7 | $\pm 0,0^\circ$ | " |
| 75 | 19,8 | 12,0 | 68,2 | 44,8 | 18,7 | $-2,2^\circ$ | " |
| 76 | 16,4 | 22,8 | 60,8 | 41,5 | 39,5 | $-4,2^\circ$ | $\text{NaCl} + \text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $+ \text{NaNO}_3$ |

¹⁾ LANDOLT.

Die Isothermen nähern sich in ihrem Verlaufe, wie die Betrachtung der Figuren zeigt, bei höherer Temperatur immer mehr der Geraden. Vergleicht man diese Kurven mit denen der Systeme

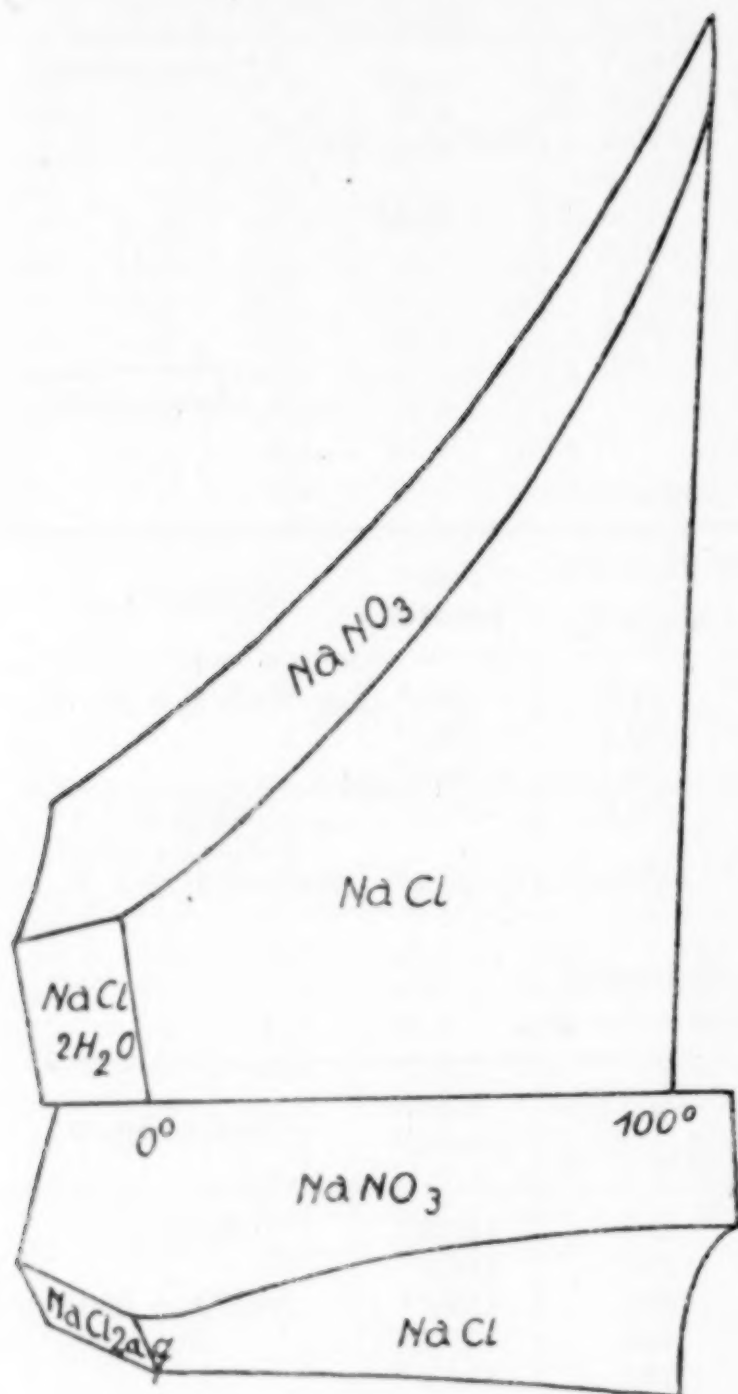


Fig. 7.

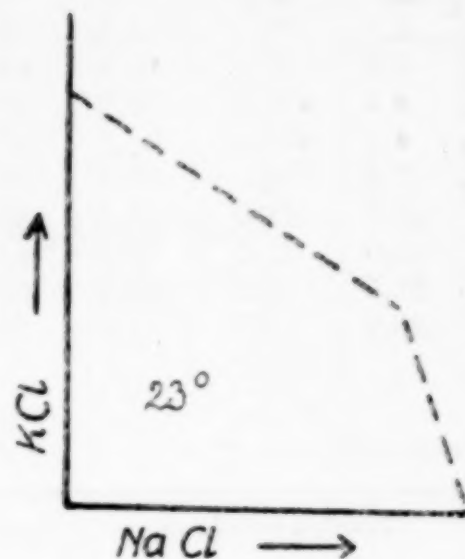


Fig. 8.

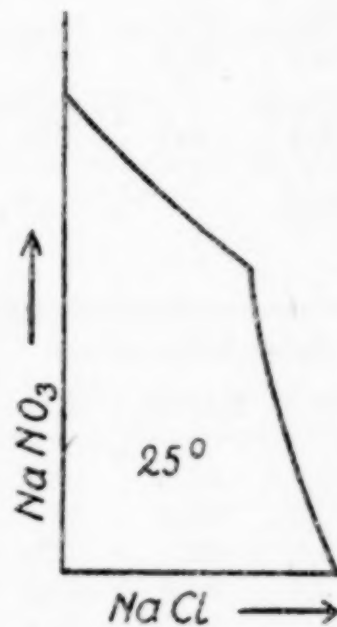


Fig. 9.

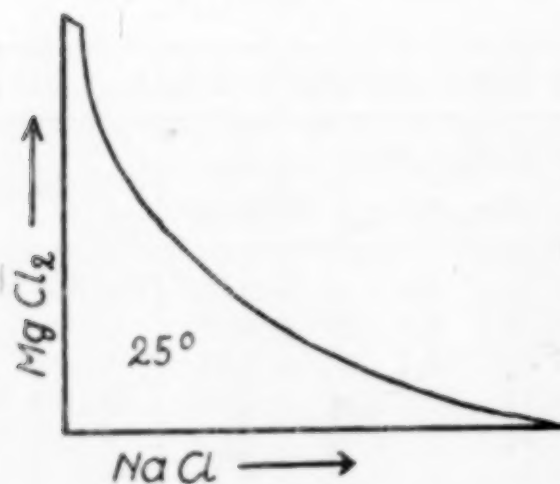


Fig. 10.

Vergleich der Systeme:

Fig. 8.

NaCl-KCl-H₂O bei 23°

Fig. 9.

NaCl-NaNO₃-H₂O bei 25°

Fig. 10.

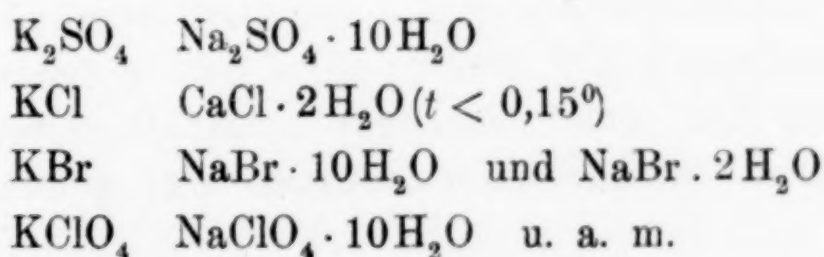
NaCl-MgCl₂-H₂O bei 25°

$\text{NaCl--KCl--H}_2\text{O}$ und $\text{NaCl--MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$ (Fig. 8 u. 10), die von E. KAYSER¹⁾, bzw. von H. KEITEL²⁾ im Hinblick auf ihre Bedeutung für die Kaliindustrie untersucht worden sind, so fällt auf, daß die Verdrängung des Natriumchlorids durch Kaliumchlorid nur wenig kurvenartig, sondern nahezu auf einer Geraden vor sich geht, so daß bei festgelegter Temperatur eine konstante Menge Natriumchlorid durch eine gegebene Menge Kaliumchlorid aus verschiedenen Lösungen gefällt wird und es also gelingt, praktisch exakte Ersatzzahlen des einen Salzes für das andere zu ermitteln. Hier ist die Komponente neben Natriumchlorid ein Salz, welches außerordentlich geringe Neigung zur Bildung von Hydraten hat.

Die Isothermen des Systems $\text{NaCl--MgCl}_2\text{--H}_2\text{O}$, in dem Natriumchlorid neben einem sehr stark hydrationsfähigen Salze vorkommt, weist hingegen eine ausgesprochene Durchkrümmung auf. (Fig. 10).

Will man nun folgern, daß die Durchkrümmung der Isothermen speziell Systemen mit stark hydratisierten Salzen eigen ist, so muß man auch dem Natriumnitrat in Lösung eine gewisse Hydratation zuerkennen, die mit steigender Temperatur etwas zurückgeht.

Wie zahlreiche Untersuchungen vielfach elektrochemischer Natur ergeben³⁾ und wie besonders auch die Arbeiten von W. MANCHOT, M. JAHRSDORFER und H. ZEPTER⁴⁾ über Gasabsorption von Salzlösungen erweisen, zeigt das Natriumion tatsächlich größere Tendenz zur Bindung von Wasser als das Kaliumion, was auch in der Neigung mancher Salze zur Bildung fester Kristallhydrate zum Ausdruck kommt. Z. B.:



Die hier aufgenommenen Kurven würden demnach gleichfalls für Natriumnitrat eine gewisse Neigung zur Bindung von Wasser zum Ausdruck bringen.

¹⁾ *Zeitschr. Kali* 17 (1923), 1.

²⁾ *Mitteilungen d. K. F. A.* 37 (1922), 197.

³⁾ Lit. bei WALDEN, *Leitvermögen d. Lösungen* aus OSTWALD-DRUCKERS Handbuch f. allg. Chem. IV, I. Teil, 184ff., 1924.

⁴⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 141 (1924), 45.

Zusammenfassung.

1. Die Isothermen des Systems $\text{NaCl--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ wurden für 0° , 15° , 25° , 50° , 83° , und 103° bestimmt.
2. Das Eisgebiet des Systems wurde untersucht.
3. Die Siedegrenze des gleichen Systems wurde festgelegt.
4. Aus dem Verlauf der Isothermen wurde auf eine mäßige Hydratationsfähigkeit des Natriumnitrats geschlossen.

Es sei uns an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Dr. ROBERT KREMANN für die Überlassung von Raum und Apparatur, sowie für die erteilten wertvollen Ratschläge und Winke während dieser Arbeit den aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Graz, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. November 1926.

Die Bildungsgeschwindigkeit des unlöslichen Anhydrits.

Von PETER P. BUDNIKOFF.

[Mit einer Figur im Text.]

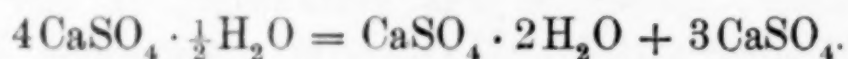
Die Forschung über das Abbinden des Gipses, d. h. seine Eigenschaft mit Wasser zu erhärten, in Verbindung mit seinen anderen Beschaffenheiten ist ein Problem, welches nicht nur vom physikalisch-chemischen, sondern auch vom praktischen Standpunkt aus von Bedeutung ist. Die Forschungen von POTYLITZYN, ROLLAND, VAN'T HOFF, GOULETTE, LE CHATELIER, GLASENAPP, BAYKOFF, sowie diejenigen des Verfassers (1) u. a. haben zu erschöpfenden Ergebnissen noch nicht geführt. Dies ist dadurch zu erklären, daß das Gleichgewicht des Systems CaSO_4 und H_2O seiner Natur nach sehr kompliziert ist. Das schwefelsaure Calcium kristallisiert, wie bekannt, mit zwei Molekeln Wasser, wobei es das beständige, in der Natur vorkommende Dihydrat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ergibt. Außerdem existiert ein Halbhydrat $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und endlich ein wasserloser Anhydrit, und zwar mindestens in zwei Modifikationen — einer löslichen (künstlicher Anhydrit) und einer unlöslichen. Es hat sich erwiesen, daß die allgemeinen Bedingungen der Existenz der Hydrate des Gipses sich von den üblichen Systemen scharf unterscheiden. Es entstehen Unterschiede dadurch, daß keine scharfen Übergangspunkte zwischen zwei verschiedenen Hydraten vorhanden sind, und daß eine eindeutige Aufstellung von entsprechenden Kurven deshalb unmöglich ist.

Die Phasenregel allein hilft nur wenig bei der Erforschung des Systems CaSO_4 und H_2O . So können im Temperaturintervall 0 bis 100° alle vier Phasen existieren: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, CaSO_4 in seiner löslichen und unlöslichen Modifikation. Es existieren nur keine beständigen Existenzbereiche eines Monohydrats. Andererseits besitzt $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ eine besondere Stellung, weil der Übergangspunkt von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu CaSO_4 in seiner löslichen oder unlöslichen Modifikation niedriger liegt als der Übergangspunkt zum Halbhydrat. Es existieren nämlich folgende Übergangspunkte:

| | |
|--|----------------------------|
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu CaSO_4 unlöslich . . . | bei 66°C , |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu CaSO_4 löslich . . . | bei 89°C , |
| $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. . . | bei 107°C . |

Die sich widersprechenden Literaturangaben über Gips können durch die Uneinheitlichkeit des Ausgangsstoffes, durch das gemeinsame Vorhandensein aller Modifikationen bis 107° , durch gemeinsames Vorhandensein von $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ und der Modifikationen des Anhydrits bis etwa 170° , und endlich durch gemeinsames Vorhandensein von Modifikationen des Anhydrits bei höheren Temperaturen erklärt werden.

Es wäre aber falsch, sich vorzustellen, daß die oben erwähnten Übergangspunkte genau und eindeutig sind. Die von VAN'T HOFF und seinen Schülern(2) erhaltenen Ergebnisse sind nicht auf direktem, sondern auf indirektem Wege erhalten worden. Es darf vorausgesetzt werden, daß der Existenzbereich des Halbhydrats ein metastabiler oder unstabiler ist, infolge des Übergangs des Dihydrats in Anhydrit bei einer niedrigeren Temperatur als beim Übergang in das Halbhydrat. Es ist die Tatsache bekannt, daß sich selbstüberlassenes Halbhydrat nach einer längeren Zeit in Dihydrat und Anhydrit nach folgender Gleichung übergeht:



Die Unbeständigkeit des Halbhydrats entspricht auch der Tatsache, daß es im natürlichen Anhydrit auch nicht vorkommt. Die eben erwähnte Umwandlung des Halbhydrats in Dihydrat ist nicht umkehrbar; LE CHATELIER(3) hat bewiesen, daß der verkäufliche Gips, welcher in seinem größten Teil $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ vorstellt, nicht als eine Zusammenmischung von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$ betrachtet werden darf.

Das übliche Verfahren der Beobachtung der Umwandlung von Hydraten in andere Hydrate durch Bestimmung von Löslichkeiten und Bestimmung der Schnittpunkte von Kurven in den Umwandlungspunkten, wie es z. B. für CaCl_2 u. a. stattfindet, ist im gegebenen Falle wegen geringer Löslichkeit nicht anwendbar. Deshalb hat VAN'T HOFF die Übergangsbedingungen von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Halbhydrat und Anhydrit mittels Druckveränderung der Dämpfe des Systems und nicht auf direktem Wege erforscht.

Die Tatsache des Daseins von zwei unabhängigen Veränderlichen — CaSO_4 und H_2O — ergibt die Möglichkeit der Existenz von vier Phasen. Nach den Gleichgewichtsbedingungen zwischen der

Lösung, dem starren Teil und den Dämpfen, entfallen zwei Phasen auf Dämpfe und Lösung, und es bleiben zwei starre Phasen übrig unter Abwesenheit von Freiheitsgraden des Systems. Es ist folglich die Möglichkeit einer gleichzeitigen Existenz von zwei starren Phasen vorhanden. In der Annahme des gewöhnlichen Gipses in der starren Phase, werden drei Gleichgewichtspunkte zwischen ihm, dem Halbhydrat, dem löslichen und unlöslichen Anhydrit erhalten. In Gegenwart von drei Phasen, beim Gleichgewicht vom starren Teil und dem Dampf, besitzt das System einen Freiheitsgrad, und es wird folglich jeder beliebigen Temperatur ein unabhängiger Dampfdruck entsprechen. Da $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ schlecht löslich ist, so nimmt VAN'T HOFF den Dampfdruck des Systems $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ –Wasser ungefähr gleich dem Drucke der Dämpfe des reinen Wassers. Dann schneiden die Temperatur-Druckkurven

1. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, unlöslicher Anhydrit,
2. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, löslicher Anhydrit,
3. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$

die Druckkurve des Wasserdampfes in den drei bereits erwähnten Punkten: 66, 89 und 107°. Nach VAN'T HOFF sollen diese Punkte die Übergangspunkte von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu Halbhydrat und Anhydrit bezeichnen.

Die unmittelbare Dampfdruckbestimmung ist nicht immer möglich gewesen, und VAN'T HOFF hat deshalb ein neues Verfahren angewandt, indem er die Umwandlungspunkte in Gegenwart von gesättigten Lösungen anderer Salze mittels Dilatometer bestimmte.

Die von VAN'T HOFF angegebenen Temperaturen sind theoretische Übergangspunkte von verschiedenen Modifikationen in andere; die Umständlichkeiten des technischen Betriebs führen oft zu viel komplizierteren Verhältnissen. Die Übergangsstellen sind keine scharf ausgeprägten Punkte, sondern stellen allmähliche Übergänge dar; manche Modifikationen dringen tief in solche Bereiche ein, in welchen nur die anderen scheinbar stabil wären; deshalb sind Beobachtungen aus der Praxis für die Forschung der Umstände des Abbindens des Gipses nur von geringem Werte.

Die Versuche ergeben, daß bis 107° meistens nur das Dihydrat existiert; von 107 bis 170° bildet das Halbhydrat die Hauptmenge; von 170 bis 200° verliert das Halbhydrat allmählich das Wasser, bindet leicht ab und zieht leicht Wasser an; von 200 bis 250° enthält der Gips Spuren von Wasser, wobei sich das Abbinden

in diesem Falle etwas langsamer als im vorherigen vollzieht; zwischen 250 und 400° sind Spuren von Wasser noch immer vorhanden, das Abbinden geht noch langsamer vor sich; von 400° ab aufwärts besitzt der Gips kein Wasser mehr (anstatt von der theoretischen Temperatur 170° ab), und das Abbinden geschieht so langsam und in so einem geringen Maße, daß ein solcher Gips praktisch als nicht abbindbar, „totgebrannt“ betrachtet werden darf. So verhält sich der Gips bis 750°; weiterhin beschleunigt sich das Abbinden wieder, mikroskopische Beobachtungen zeigen, daß ein neuer körniger Aufbau entsteht, es vollzieht sich eine Umkonstruierung der Molekel. Bei noch höheren Temperaturen, von 750° ab, fängt eine Dissoziation von Gips mit Ausscheidung von SO_2 und Bildung von freiem Kalk an. Die Umstände des Abbindens des Gipses, welcher bei Temperaturen zwischen 750 und 1000° gebrannt worden ist, unterscheiden sich schon wesentlich von denen des Abbindens des Stuckgipses, welcher bei annähernd 200° gebrannt worden ist.

Die praktische Aufgabe besteht darin, die das Abbinden bedingenden Ursachen festzustellen, die vorteilhaftesten Bedingungen der Herstellung eines harten Gipses von maximaler Festigkeit technisch zu finden und die Ursachen des Schwächens des Gipses festzustellen.

Die Versuche des Verfassers (4) mit Gips, welcher bei verschiedenen Temperaturen bis 800° gebrannt worden ist, zeigten, daß die Bildung einer unlöslichen Modifikation des schwefelsauren Calciums sogar im Vakuum über P_2O_5 bei 40° nach 1½ Jahren, im Strom einer über P_2O_5 bei 100° getrockneten Luft usw. möglich ist. Die Wasserabgabe vollzieht sich beim Dihydrat zuerst sehr schnell, verzögert sich nachher, und die letzten Spuren von Wasser können unter den erwähnten Bedingungen eine längere Zeit nicht entfernt werden, und ehe der Gips ganz wasserlos wird, bildet sich in ihm die unlösliche Modifikation von CaSO_4 . Je länger man den Gips brennt, und je feiner er zermahlen ist, desto mehr unlösliche Modifikation bildet sich in ihm. Je niedriger die Erwärmungstemperatur ist, und je gröber der Gips zermahlen ist, desto langsamer wandelt er sich um.

Zur Bestimmung der Bildungsgeschwindigkeit der unlöslichen Modifikation des Gipses in Abhängigkeit von Zeit und Erwärmungstemperatur hat der Verfasser das Verfahren der elektrischen Leitfähigkeit eingeschlagen. Eine bestimmte Einwage (0,6 g auf 200 cm³ Wasser) fein zermahlenen, durch ein Sieb von 4900 Maschen pro

Quadratcentimeter ohne Rückstand durchgegangenen, chemisch reinen synthetischen Gipses wurde in einem elektrischen Ofen bei Temperaturen von 140, 160 und 220° C während 2, 5, 17, 24 und 40 Stunden erwärmt, wonach das Quantum rasch in das Gefäß zur Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Volumens 300 cm³ gebracht wurde. Das Gefäß wurde mit einem Thermometer und einem schraubenförmigen gläsernen Mischer ausgerüstet, welcher durch einen Elektromotor angetrieben wurde. Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei einer Temperatur von 20° und bei 3000 Umdrehungen des Mixers pro Minute bestimmt. Am Anfang und Ende wurde der Voluminhalt des Gefäßes bestimmt. Das nach der Erwärmung im Gips zurückgebliebene Wasser ist berücksichtigt worden.

Die vom Verfasser erhaltenen Ergebnisse der Messung der spezifischen Leitfähigkeit bei Lösung von Gips, welcher verschiedene Zeit lang bei 140° erwärmt wurde, sind in Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

| Erwärmungszeit bei 140° C | Wassergehalt % | Spezifische Leitfähigkeit · 10 ⁻⁶ nach Minuten | | | | | | | | | | Bemerkungen |
|---|-------------------|--|------|------|------|----|------|----|----|----|------|-----------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 8 | 10 | 40 | 45 | 50 | 60 | 70 | |
| 2 Std. | 3,00 | 2699 | 2722 | 2722 | 2722 | — | — | — | — | — | 2722 | Klare Lsg. |
| 17 „ | 0,88 | 2747 | 2754 | 2754 | 2754 | — | — | — | — | — | 2754 | Klare Lsg. |
| 24 „ | 0,70 | 2562 | 2616 | 2625 | 2625 | — | — | — | — | — | 2625 | Trübe Lsg. |
| 40 „ | 0,65 | 2363 | 2380 | 2392 | 2392 | — | — | — | — | — | 2392 | Trübe Lsg. |
| (entwässert über P ₂ O ₅ im Vakuum 1½ Jahre) | 0,69 | 2572 | 2572 | 2596 | 2623 | — | 2627 | — | — | — | 2627 | Etwas trübe Lösung |

Danach wurde die gelöste Gipsmenge nach der Formel von GOULETTE:

$$\frac{\text{mg} \cdot \text{Mol}}{\text{Liter}} = -0,354 + 5211 \cdot K_{25} + 841400 \cdot K_{25}^2 \quad (5)$$

bestimmt, wo K_{25} die spezifische Leitfähigkeit bei 25° bezeichnet; da die Einwage des Ausgangsstoffes bekannt ist, so kann nach dem Unterschiede die gebildete Menge der unlöslichen Modifikation des schwefelsauren Calciums bestimmt werden. Weil die Versuche bei 20° C durchgeführt worden sind, wurde eine Korrektur des Temperaturkoeffizienten 0,023 eingeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

| Glühdauer in Stunden | End-Leitfähigkeit | %-Satz des gebildeten unlöslichen CaSO_4 | Bemer- kungen |
|-------------------------|-------------------|--|------------------|
| 2—17 | 0,002754 | 0 | Lösung klar |
| 24 | 0,002625 | 6,1 | Lösung trübe |
| 40 | 0,002392 | 16,7 | Lösung trübe |

Daten über die Veränderung der spezifischen Leitfähigkeit bei der Lösung von Gips, welcher bei 160°C verschiedene Zeit lang erwärmt wurde, sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3.

| Erwär- mungszeit bei 160°C | Spezifische Leitfähigkeit $\cdot 10^{-6}$ nach Minuten | | | | | | | | | | | | | | Bemer- kungen |
|---|---|------|------|------|------|------|------|---|---|------|----|------|------|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 15 | 40 | 50 | 70 | |
| 2 Std. | 2640 | 2640 | — | — | 2725 | 2740 | 2755 | — | — | — | — | — | 2755 | 2755 | Lsg. klar |
| 5 " | 2642 | — | — | 2680 | 2735 | 2746 | — | — | — | — | — | 2753 | 2754 | 2754 | Lsg. klar |
| 17 " | 2595 | — | 2651 | 2655 | — | 2670 | — | — | — | — | — | — | 2670 | 2670 | Lsg. trübe |
| 24 " | 2441 | 2458 | 2460 | 2460 | 2551 | — | — | — | — | 2563 | — | — | 2565 | 2565 | Lsg. trübe |
| 40 " | 2376 | 2400 | 2412 | 2441 | 2445 | — | — | — | — | — | — | — | 2444 | 2444 | Lsg. trübe |

Die Mengen des gebildeten unlöslichen Anhydrits bei Erwärmung bei 160° sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4.

| Erwärmungs- dauer bei 160° | End-Leitfähigkeit | %-Satz des gebildeten unlöslichen CaSO_4 | Bemer- kungen |
|--------------------------------------|-------------------|--|------------------|
| 2 Stdn. | 0,002755 | 0 | Lösung klar |
| 5 " | 0,002754 | 0 | Lösung klar |
| 17 " | 0,002670 | 12,4 | Lösung trübe |
| 24 " | 0,002565 | 16,8 | Lösung trübe |
| 40 " | 0,002444 | 20,7 | Lösung trübe |

Die Ergebnisse der Messungen der Leitfähigkeit bei Lösungen von Gips, welcher verschiedene Zeiten lang bei 200°C erwärmt wurde, sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

| Erwär- mungszeit bei 200°C | Spezifische Leitfähigkeit $\cdot 10^{-6}$ nach Minuten | | | | | | | | | | | | | | | | Bemer- kungen |
|---|---|------|------|------|---|----|------|------|------|------|------|----|----|------|------|------------|---------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 10 | 20 | 22 | 25 | 33 | 40 | 50 | 60 | 70 | 75 | Std. 24 | |
| 2 Std. | 2522 | 2785 | 2809 | 2809 | — | — | — | — | — | — | 2809 | — | — | 2809 | — | — | Lsg. klar |
| 6 " | 2580 | 2711 | 2732 | — | — | — | — | — | — | — | 2732 | — | — | 2732 | — | — | Lsg. etwas trübe |
| 9 " | 2488 | 2559 | 2677 | — | — | — | — | — | — | — | 2677 | — | — | 2677 | — | — | Lsg. trübe |
| 12 " | 2288 | 2462 | 2607 | — | — | — | — | — | — | — | 2607 | — | — | 2607 | — | — | Lsg. trübe |
| 17 " | 2316 | 2358 | 2358 | 2368 | — | — | 2395 | 2400 | 2435 | 2466 | 2475 | — | — | 2475 | 2510 | — | Lsg. trübe |
| 24 " | 2455 | 2465 | 2465 | — | — | — | 2485 | — | — | — | 2486 | — | — | 2506 | 2527 | 2537 | Lsg. trübe |
| 40 " | 2412 | 2452 | 2452 | — | — | — | — | — | 2462 | 2462 | 2482 | — | — | 2490 | 2499 | 2512 | Lsg. trübe |

Die Mengen des gebildeten Anhydrits bei 200° sind in Tabelle 6 angegeben.

Tabelle 6.

| Erwärmungs- dauer | End-Leitfähig- keit | %-Satz des gebil- deten unlösl. CaSO ₄ | Bemerkungen |
|----------------------|------------------------|--|--------------------|
| 2 Std. | 0,002809 | 0,034 | Lösung klar |
| 6 " | 0,002732 | 3,6 | Lösung etwas trübe |
| 9 " | 0,002677 | 6,8 | Lösung trübe |
| 12 " | 0,002607 | 10,4 | Lösung trübe |
| 17 " | 0,002475 | 14,7 | Lösung trübe |
| 24 " | 0,002486 | 15,2 | Lösung trübe |
| 40 " | 0,002482 | 15,7 | Lösung trübe |

Die Ergebnisse der Messungen der Leitfähigkeit bei Lösungen von Gips, welcher verschiedene Zeiten lang bei 220° C erwärmt wurde, sind in Tabelle 7 angegeben.

Tabelle 7.

| Erwär- mungszeit bei 200° C | Spezifische Leitfähigkeit · 10 ⁻⁶ nach Minuten | | | | | | | | | | | | | | | Bemer- kungen |
|-----------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|---|----|----|----|----|----|----|------|------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | |
| 2 Std. | 2621 | 2642 | 2650 | 2657 | 2659 | 2672 | 2672 | — | — | — | — | — | — | — | 2672 | Lsg. trübe |
| 5 " | 2401 | 2426 | 2451 | 2470 | 2470 | 2483 | 2506 | — | — | — | — | — | — | — | 2506 | Lsg. trübe |
| 17 " | 2360 | 2371 | 2397 | 2415 | 2415 | 2452 | 2464 | — | — | — | — | — | — | — | 2464 | Lsg. trübe |
| 24 " | 2341 | 2350 | 2374 | 2389 | 2389 | 2399 | 2399 | — | — | — | — | — | — | — | 2399 | Lsg. trübe |
| 40 " | 2290 | 2312 | 2327 | 2350 | 2350 | 2365 | 2387 | — | — | — | — | — | — | — | 2387 | Lsg. trübe |

Die Mengen des gebildeten unlöslichen Anhydrits bei 220° sind in Tabelle 8 enthalten.

Tabelle 8.

| Erwärmungs- dauer | End-Leitfähigkeit | %-Satz des gebildeten unlöslichen CaSO ₄ | Bemerkungen |
|----------------------|-------------------|--|--------------|
| 2 Std. | 0,002672 | 13,3 | Lösung trübe |
| 5 " | 0,002506 | 18,7 | Lösung trübe |
| 17 " | 0,002464 | 20,0 | Lösung trübe |
| 24 " | 0,002399 | 22,2 | Lösung trübe |
| 40 " | 0,002387 | 22,6 | Lösung trübe |

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß eine Bildung des unlöslichen Anhydrits bei Gips, welcher 17 Stunden lang bei 140° erwärmt worden ist, nicht beobachtet werden konnte. Eine weitere Erwärmung hat die Bildung der unlöslichen Modifikation zur Folge (im Gefäß zur Leitfähigkeitsmessung erscheint eine trübende Substanz), und die Leitfähigkeitskurven verlaufen niedriger. Mit der

weiteren Temperatur- und Erwärmungszeitzunahme vergrößert sich die Menge der unlöslichen Modifikation, aber bedeutend langsamer. Manche Leitfähigkeitskurven liegen niedriger als andere, welche von Gips, der längere Zeit erwärmt wurde, aufgenommen worden sind. Das kann dadurch erklärt werden, daß es nicht immer gelingt, eine gleichmäßige Zermahlungsfeinheit des Gipses zu erzielen und ihn in einer gleichmäßigen Schicht zur Erwärmung auszuschütten, weshalb auch die Bildungsgeschwindigkeit des unlöslichen Anhydrits verschieden ist.

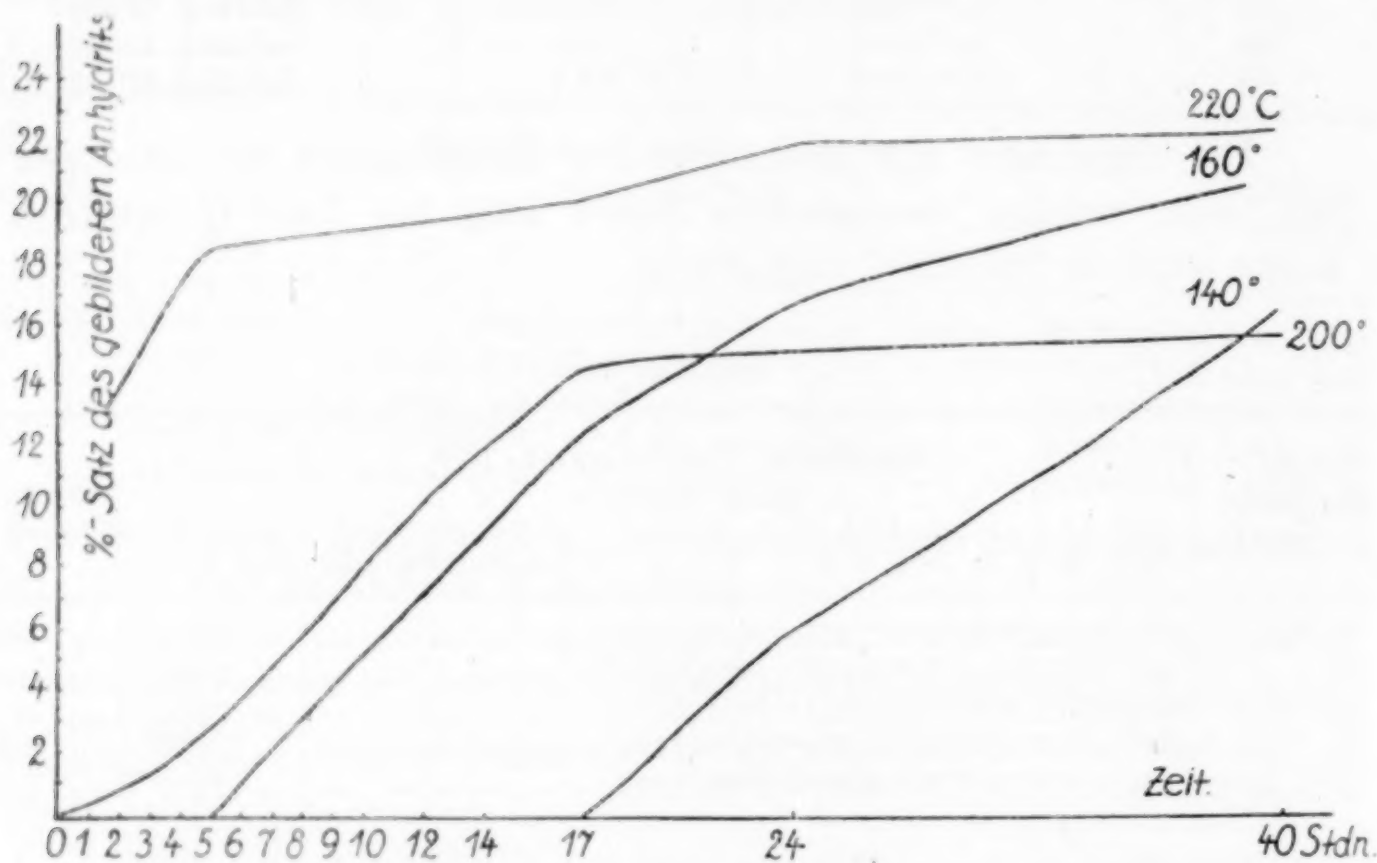


Fig. 1.

In den Fällen, in welchen sich unlöslicher Anhydrit bildet, hebt sich die Leitfähigkeitskurve wieder und strebt zur Leitfähigkeitskurve des Gipses, bei welchem keine Bildung des unlöslichen Anhydrits zu beobachten ist. Das ist dadurch erklärbar, daß die totgebrannte Modifikation von CaSO_4 allmählich hydratisiert und wieder in Lösung übergeht, weswegen die Leitfähigkeitskurve steigt.

Tabelle 9.

| Temperatur °C | % - Satz der gebildeten unlöslichen Modifikation von CaSO_4 nach Stunden | | | | | | | |
|---------------|---|------|-----|-----|------|------|------|------|
| | 2 | 5 | 6 | 9 | 12 | 17 | 24 | 40 |
| 140 | 0 | — | — | — | — | 0 | 6,1 | 16,7 |
| 160 | 0 | 0 | — | — | — | 12,4 | 16,8 | 20,7 |
| 200 | 0,034 | — | 3,6 | 6,8 | 10,4 | 14,7 | 15,2 | 15,7 |
| 220 | 13,3 | 18,7 | — | — | — | 20,0 | 22,2 | 22,6 |

Aus der Zusammenstellung der erhaltenen Bildungsgeschwindigkeiten des unlöslichen Anhydrits in Abhängigkeit von verschiedenen Temperaturen ergibt sich Tabelle 9.

Die erhaltenen Ergebnisse sind übersichtlich in der Fig. 1 angegeben.

Mit der Ansammlung der unlöslichen Modifikation von CaSO_4 vermindert sich die Abbindungsgeschwindigkeit des Gipses, und seine Festigkeit sinkt. Dies kann dadurch erklärt werden, daß die gebildete tote Modifikation von CaSO_4 , welche sich im Gips ansammelt, als ein inerte Körper zu betrachten ist. Indem dieser Körper zwischen den Kristallen sich verbreitet, vermindert er ihr regelmäßiges Wachsen und ihre Adhäsion.

Zusammenfassung.

Die Menge des gebildeten unlöslichen Anhydrits hängt von der Temperatur, von der Zeit und der Zermahlungsfeinheit des Gipses ab. Eine überflüssige Erwärmungsdauer und eine erhöhte Temperatur fördert die Bildung des unlöslichen Anhydrits bei der Erzeugung des Stuckgipses, was die Qualität des Stuckgipses herabsetzt.

Literaturverzeichnis.

- 1) P. P. BUDNIKOFF und J. SYRKIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **125** (1922), 257.
- 2) VAN'T HOFF, ARMSTRONG, HINRICHSON, WEIGERT und JUST, *Z. f. Phys. Ch.* **45**, S. 257.
- 3) *C. R.* **96**, S. 1668.
- 4) P. P. BUDNIKOFF, *Tonind. Ztg.* **1926**, S. 1475.
- 5) *Z. f. Phys. Ch.* **37**, S. 391.

Charkow, Technologisches Institut, Laboratorium für Anorganisch-Chemische Technologie.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. November 1926.

Über Molekular- und Atomvolumina XII.¹⁾

Das Volumen des Ammoniaks in einigen Ammoniakaten der Cupro-, Silber- und Aurohalogenide.

Von WILHELM BILTZ.

Nach Versuchen von HANS HERZER.

Die Bestimmung der benötigten Dichten der reinen Halogenide und der zugehörigen Ammoniakate begegnet gewissen Schwierigkeiten: Zunächst scheint die Dichte der Halogenide selbst in stärkerem Maße von der Vorbehandlung der Präparate abhängig zu sein, als die vieler anderer Stoffe. So fand W. SPRING²⁾, der sich in einer besonderen Untersuchung der Frage nach dem Volumen des Kupferjodürs widmete, daß die spezifischen Gewichte verschiedener, getrockneter, aus dem Schmelzflusse erstarrter oder einer vorherigen Pressung unterworfenen Proben bei dem Werte $5,65 \pm 0,03$ liegen; das ist schon eine ziemlich große Lizenz; ein nach einer älteren Vorschrift gefälltes Präparat besaß sogar die Dichte 5,29. Die Dichte des Kupferchlorürs soll nach der vorliegenden Literatur (L. B.) 3,38 bis 3,68 betragen; nach unseren Messungen liegt sie bei 4,14. Derartige Differenzen werden indessen nicht nur auf physikalische Zustandsunterschiede, sondern auch auf Unsicherheiten in der chemischen Zusammensetzung zurückzuführen sein. Gewiß ist dies bei den Goldhalogeniden von besonderer Bedeutung, weil diese sich leicht zersetzen, und ein geringes Plus an freiem Golde mit seiner hohen Dichte den Wert schon stark fälschen kann.

Bei den Ammoniakaten störte ihre zum Teil große Zersetzlichkeit, der, soweit angängig, durch ein passendes Meßverfahren entsprochen werden konnte. Dann aber trat die Abhängigkeit von der

¹⁾ Abhandl. XI, E. BIRK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 111. Die Ergebnisse der vorliegenden Abhandlung XII sind von W. BILTZ bereits in einer zusammenfassenden Abhandlung: „Zur Kenntnis des Volumgesetzes der festen Stoffe“, *Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl.* 16. 7. 1926 berücksichtigt worden.

²⁾ *Z. anorg. Chem.* 27 (1901), 309.

Art der Vorbehandlung auch hier, und zwar bei den niederen Ammoniakaten des Caprochlorids, in besonders kennzeichnender Weise in Erscheinung.

Tabelle 1.

| | d_0 | $d_{25}^1)$ |
|--|--|---|
| Ia. $\text{CuCl} \cdot 1,5 \text{NH}_3$ durch Abbau aus Triammin | 2,24 2,24 | Ib. durch Aufbau aus $\text{CuCl} + \text{NH}_3$; $p < 150 \text{ mm}$; Zimmertemperatur; kaum gesintert 2,27 |
| IIa. $\text{CuCl} \cdot 1 \text{NH}_3$ durch Abbau aus Sesquiammin | $\left\{ \begin{array}{l} 2,39 \\ 2,40 \\ 2,41^2) \end{array} \right.$ | IIb. durch Aufbau aus $\text{CuCl} + \text{NH}_3$; $p < 140 \text{ mm}$; $t = 60^\circ$; gesintert 2,53 |
| | | IIc. durch Abbau erhaltenes Monammin bei 165° unter NH_3 -Druck geschmolzen 2,55 |

Wie Tab. 1 zeigt, ist die Dichte des durch Abbau erhaltenen Monammincuprochlorids um etwa 0,14 Einheiten kleiner, als die eines Präparates, das synthetisiert und gesintert bzw. dem Schmelzen unterworfen gewesen war. Man hat den Eindruck, als ob für das zu hohe Volumen des Abbaupräparates hier vorzugsweise seine Herkunft aus dem weiträumigeren, höheren Ammin verantwortlich zu machen wäre; die Volumenverkleinerung hinkt dem Ammoniak-Entzuge nach und es bedarf, um das, dem neuen Bodenkörper in Wirklichkeit zukommende Eigenvolumen zu erhalten, entweder eines starken physikalischen Eingriffes, des Schmelzens, oder eines anderen Weges, der Synthese. Bei den Sesquiamminen ist der Unterschied zwischen einem synthetischen Präparat und einem Abbaupräparate begreiflicherweise schon geringer.

Es war sehr willkommen, daß man wenigstens für die Halogenide des einwertigen Kupfers und des Silbers eine Kontrolle der Dichten durch die Röntgenmessungen³⁾ der Kristallgitter besitzt. Denn die aus der Gitterkonstanten und der Dichte zu ermittelnde Molzahl des Elementarbereiches muß notwendig eine ganze Zahl sein; der Abstand von der Ganzzahligkeit gibt einen Anhalt für die Beurteilung der beiden in die Rechnung eingehenden, gemessenen Größen: Gitterkonstante und Dichte, und damit auch eine Prüfung der letzteren durch jene. Man wird in der Volumenchemie immer dann gern von dieser Kontrolle durch „Röntgendichten“ (d_R) Gebrauch machen, wo

¹⁾ Der Temperaturunterschied 0 bis 25° ist gegenüber den sonstigen Dichtedifferenzen ohne Belang.

²⁾ Beobachter E. RAHLFS.

³⁾ Vgl. die Zusammenstellung von R. W. G. WYCKOFF, Intern. Crit. Tables 1926.

eine veränderliche physikalische Beschaffenheit eines Kristallpulvers die Güte der unmittelbaren Messung des spezifischen Gewichtes beeinträchtigt; das ist z. B. der Fall bei feinverteilten Oxyden.

Die Präparate wurden nach unseren früheren Angaben dargestellt; und zwar die Cuprohalogenide und deren Ammoniakate nach W. BILTZ und W. STOLLENWERK¹⁾; die Halogensilberammoniakate nach denselben Verfassern²⁾ und die Aurohalogenide und ihre Ammoniakate nach W. BILTZ und W. WEIN.³⁾ Um die Cuprohalogenide zu schmelzen, wurden sie unter Stickstoff in Druckröhren erhitzt.⁴⁾ Präparate, die im Vakuum geschmolzen gewesen waren, erwiesen sich als zu leicht; vermutlich enthielten sie Hohlräume. Die Silberhalogenide wurden in möglichst frischem, d. h. reaktionsfähigem Zustande zur Synthese der Ammoniakate verwendet. Man verfuhr, abgesehen von den in Tab. 1 erwähnten Fällen so, daß man zunächst bei der Temperatur des Kohlen-säureschnees über Nacht verflüssigtes Ammoniak auf das Salz einwirken ließ, so zu dem jeweils höchsten Ammin gelangte und dieses nach den bekannten Arbeitsvorschriften bis zur gewünschten Zusammensetzung abbaute. Diese Zusammensetzungen (mg NH_3 im eingewogenen Bodenkörper) sind in den zweiten Spalten der Tabellen 2—4 angegeben. Zur Prüfung auf Einheitlichkeit und Reinheit diente die Tensionsmessung.

Als Gerät verwendete man bei den Aurohalogenidamminen, beim $\text{CuCl} \cdot 1\text{NH}_3$ und beim $\text{CuCl} \cdot 1,5\text{NH}_3$ ein Tensiendiometer der üblichen Art. Diese recht beständigen niederen Ammine konnten ohne nennenswerten Ammoniakverlust aus dem Reaktionsgefäß in ein gewöhnliches Pyknometer gebracht und dort unter Petroleum bei 25° gemessen werden. Für alle anderen Ammoniakate wurde das BIRK'sche Tieftemperaturpyknometer⁵⁾ benutzt, das mit Hilfe des früher beschriebenen⁶⁾ und abgebildeten Zwischenstückes an ein Tensiendiometer angeschlossen werden konnte und Synthese und Messung im gleichen Gerät erlaubte. Die Einstellungen wurden in diesem Pyknometer bei 0° vorgenommen, die Wägungen bei Zimmertemperatur. Eine Ammoniakabgabe während der Einstellungen war dabei nicht wahrzunehmen; etwaige Bläschen von Ammoniakgas hätten das Ergebnis stark gefälscht. Ein während der Wägungen eintretender geringer Ammoniakverlust ist dagegen ohne größere Tragweite. Immerhin überzeugte man sich bei dem zersetzlichsten der hier gemessenen Ammoniakate, beim $\text{AgBr} \cdot 1,5\text{NH}_3$ (Tab. 3), daß eine Vornahme der Wägungen in einem kalten Arbeitsraume von $+7^\circ$ zu keinem anderen Resultate führte. Beim Kupfer konnte die vollständige Reihe aller bekannten Ammoniakate in dieser Weise durchgemessen werden. Die höchsten Ammoniakate der Silber- und Goldreihe sind auch hierfür zu zersetzlich.

¹⁾ *Z. f. anorg. u. allg. Chem.* 119 (1921), 97.

²⁾ *Ebenda* 114 (1920), 174.

³⁾ *Ebenda* 148 (1925), 192.

⁴⁾ Vgl. über das Schmelzen von CuCl auch bei W. BILTZ und W. KLEMM, *Z. f. phys. Chem.* 110 (1924), 328.

⁵⁾ Abbildung *Z. anorg. u. allg. Chem.* 147 (1925), 186.

⁶⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 134 (1924), 130.

Die ammoniakfreien Halogenide wurden bei 25° in einem gewöhnlichen Pyknometer gemessen.

Der Raumerparnis halber sind in den Tabellen 2—4 die Einwagen und Auswagen fortgelassen; die Einwagen wurden so eingerichtet, daß im allgemeinen nicht weniger als 0,2 und nicht mehr als 1,0 g Petroleum verdrängt wurde.

Tabelle 2.

Cuprohalogenide und Ammoniakate.

| Substanz | Analyse | | d_{25}^0 bzw. d_0^0 | Literaturwerte; Bemerkungen |
|--|---|--------------------------|----------------------------|---|
| | gef. | ber. | | |
| CuCl (KAHLBAUM) | — | | 4,145 | 3,38—3,68 L. B. Mittel von $d_R = 4,15$ |
| „ (eigner Herst.) | rein weiß | | 4,139 | |
| „ „ „ | Unter N ₂ aus dem Schmelzflusse erstarrt; rein weiß | | 4,141 | |
| CuBr | 99,5—99,9% CuBr schwach grünlich | | 5,048 | 4,72 L. B. Mittel von $d_R = 4,98$ Beobachter C. Mau |
| „ | „ | | 5,038 | |
| „ | — | | 5,048 | |
| „ | Unter N ₂ aus dem Schmelzflusse erstarrt; schwach grünlich | | 5,123 | |
| CuJ | 100,4% CuJ; etwas braunstichig | | 5,555 | Mittel nach SPRING $d_{14,5}^0 = 5,653$ Mittel von $d_R = 5,62$ |
| „ | „ | | 5,580 | |
| „ | Unter N ₂ aus d. Schmelzflusse erstarrt; schwach gelblich | | 5,719 | |
| CuCl·1 NH ₃ durch Aufbau; geschmolzen | 231,8 mg NH ₃ | 231,1 mg NH ₃ | 2,527 | |
| CuCl·1,5 NH ₃ durch Aufbau | 253,6 „ „ | 256,1 „ „ | 2,552 | |
| CuCl·3 NH ₃ | 277,3 „ „ | 276,2 „ „ | 2,272 | |
| „ „ | 577,8 „ „ | 577,1 „ „ | 1,888 | |
| „ „ | 485,1 „ „ | 484,8 „ „ | 1,861 | |
| CuBr·1 NH ₃ | 184,0 mg NH ₃ | 184,0 mg NH ₃ | 3,315 | |
| „ „ | 131,0 „ „ | 131,0 „ „ | 3,304 | |
| CuBr·1,5 NH ₃ | 114,9 „ „ | 115,2 „ „ | 2,882 | |
| „ „ | 120,0 „ „ | 120,2 „ „ | 2,904 | |
| CuBr·3 NH ₃ | 384,0 „ „ | 384,3 „ „ | 2,244 | |
| „ „ | 351,9 „ „ | 351,9 „ „ | 2,252 | |
| CuJ·0,5 NH ₃ | 64,5 mg NH ₃ | 64,1 mg NH ₃ | 4,386 | |
| „ „ | 70,0 „ „ | 70,1 „ „ | 4,403 | |
| CuJ·1 NH ₃ | 136,0 „ „ | 135,9 „ „ | 3,612 | |
| „ „ | 121,0 „ „ | 120,7 „ „ | 3,598 | |
| CuJ·2 NH ₃ | 272,0 „ „ | 272,4 „ „ | 2,866 | |
| „ „ | 378,0 „ „ | 377,2 „ „ | 2,873 | |
| CuJ·3 NH ₃ | 416,1 „ „ | 419,1 „ „ | 2,510 | |
| „ „ | 457,1 „ „ | 457,1 „ „ | 2,510 | |
| „ „ | „ „ | „ „ | „ „ | |

Tabelle 3.
Silberhalogenide und Ammoniakate.

| Substanz | Analyse | | d_0^0 | Bemerkungen |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------|--------------------------------|
| | gef. | ber. | | |
| AgCl · 1 NH ₃ | 476,3 mg NH ₃ | 476,3 mg NH ₃ | 3,376 | |
| " " | 245,0 " " | 239,7 " " | 3,375 | |
| AgCl · 1,5 NH ₃ | 358,8 " " | 365,1 " " | 2,898 | |
| " " | 305,4 " " | 301,8 " " | 2,877 | |
| AgBr · 1 NH ₃ | 179,5 mg NH ₃ | 182,8 mg NH ₃ | 3,868 | |
| " " | 199,0 " " | 200,1 " " | 3,840 | |
| AgBr · 1,5 NH ₃ | 312,4 " " | 314,7 " " | 3,411 | |
| " " | 292,8 " " | 293,4 " " | 3,410 | Auswage d. Pyknometers bei +7° |
| AgJ · 0,5 NH ₃ | 72,0 mg NH ₃ | 72,9 mg NH ₃ | 4,708 | |
| " " | 56,5 " " | 59,2 " " | 4,688 | |

Tabelle 4.
Aurohalogenide und Ammoniakate.

| Substanz | Analyse | | d_{25}^0 | Literaturwerte; Bemerkungen |
|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|--|
| | gef. | ber. | | |
| AuCl grüngelb | 84,56 % Au | 84,76 % Au | 7,763 | 7,4 (KIRKE ROSE) |
| " " | — | 84,76 " " | 7,765 | |
| " " | 84,57 % " | 84,76 " " | 7,671 | |
| " hellgelb | 84,88 " " | 84,76 " " | 7,891 | Beob. W. FISCHER |
| AuBr gelbbraun | 71,28 % Au | 71,16 % Au | 7,813 | 8,11 (W. WEIN) |
| " " | 70,96 " " | 71,16 " " | 7,905 | |
| AuJ hellgelb | 60,63 % Au | 60,85 % Au | 8,346 | 8,16 (W. WEIN) |
| " " | 61,05 " " | 60,85 " " | 8,321 | |
| " " | 60,63 " " | 60,85 " " | 8,239 | Beob. E. BIRK; Petrol. etwas verfärbt |
| AuCl · 1 NH ₃ | 191,5 mg NH ₃ | 191,6 mg NH ₃ | 4,858 | |
| " " | 191,5 " " | 191,6 " " | 4,843 | |
| " " | 119,5 " " | 119,2 " " | 4,870 | |
| AuCl · 2 NH ₃ | 217,4 " " | 217,0 " " | 3,686 | 3,85 (W. WEIN) |
| " " | 217,4 " " | 217,0 " " | 3,702 | |
| " " | 329,0 " " | 328,8 " " | 3,804 ¹⁾ | |
| AuBr · 1 NH ₃ | 146,0 mg NH ₃ | 146,3 mg NH ₃ | 5,246 | 5,40 (W. WEIN) |
| " " | 148,0 " " | 147,8 " " | 5,268 | |
| AuBr · 2 NH ₃ | 200,0 " " | 201,0 " " | 3,734 | |
| " " | 226,0 " " | 226,6 " " | 3,981 | |
| AuJ · 1 NH ₃ | 107,0 mg NH ₃ | 107,9 mg NH ₃ | 5,311 | 5,33 (W. WEIN) |

Die einleitend erörterten Schwierigkeiten wirken sich in den Zahlen der Tabellen aus; die Übereinstimmung der zusammengehörenden Werte ist nicht so groß, daß es Sinn hätte, im Endresultate (Tab. 5) mehr als 3 Ziffern anzugeben; beim AuCl und

¹⁾ bei 0° gemessen.

AuBr wird man sich mit 2 Ziffern begnügen müssen. Die in der letzten Spalte der Tab. 4 angegebenen, im hiesigen Institute von W. WEIN ausgeführten Messungen besitzen vielleicht nicht das Gewicht der Messungen von HERZER, weil die Einwagen bei den WEIN'schen Beobachtungen wesentlich kleiner waren. Auf Grund aller hiesiger Messungen, der Literaturwerte und der Röntgendichten müssen zurzeit die in der Tab. 5 vereinigten Angaben als die wahrscheinlichsten betrachtet werden.

Tabelle 5.

Volumina der Cupro-, Silber- und Aurohalogenide und deren Ammoniakate.

| Stoff | Dichte | t° | Mol.-Vol. | Vol für 1 NH ₃ als Differenz gegen das NH ₃ -freie Salz | Vol. für 1 NH ₃ ber. von Stufe zu Stufe |
|----------------------------|--------|-------------|-----------|--|--|
| CuCl | 4,14 | 25 | 23,9 | — | — |
| CuCl · 1 NH ₃ | 2,40 | 0 | 45,7 | 22 | 22 |
| CuCl · 1,5 NH ₃ | 2,24 | 0 | 54,8 | 21 | 18 |
| CuCl · 3 NH ₃ | 1,87 | 0 | 80,2 | 19 | 17 |
| CuBr | 5,05 | 25 | 28,4 | — | — |
| CuBr · 1 NH ₃ | 3,30 | 0 | 48,5 | 20 | 20 |
| CuBr · 1,5 NH ₃ | 2,89 | 0 | 58,5 | 20 | 20 |
| CuBr · 3 NH ₃ | 2,25 | 0 | 86,5 | 19 | 19 |
| CuJ | 5,65 | 25 | 33,7 | — | — |
| CuJ · 0,5 NH ₃ | 4,39 | 0 | 45,3 | 23 | 23 |
| CuJ · 1 NH ₃ | 3,605 | 0 | 57,5 | 24 | 24 |
| CuJ · 2 NH ₃ | 2,87 | 0 | 78,3 | 22 | 21 |
| CuJ · 3 NH ₃ | 2,51 | 0 | 96,3 | 21 | 18 |
| AgCl | 5,56 | Zimmertemp. | 25,8 | — | — |
| AgCl · 1 NH ₃ | 3,375 | 0 | 47,5 | 22 | 22 |
| AgCl · 1,5 NH ₃ | 2,89 | 0 | 58,4 | 22 | 22 |
| AgBr | 6,47 | Zimmertemp. | 29,0 | — | — |
| AgBr · 1 NH ₃ | 3,85 | 0 | 53,2 | 24 | 24 |
| AgBr · 1,5 NH ₃ | 3,41 | 0 | 62,6 | 22 | 19 |
| AgJ | 5,67 | Zimmertemp. | 41,4 | — | — |
| AgJ · 0,5 NH ₃ | 4,70 | 0 | 51,8 | 21 | 21 |
| AuCl | 7,8 | 25 | 30 | — | — |
| AuCl · 1 NH ₃ | 4,86 | 25 | 51,4 | 21 | 22 |
| AuCl · 2 NH ₃ | 3,73 | 25 | 71,5 | 21 | 20 |
| AuBr | 7,9 | 25 | 35 | — | — |
| AuBr · 1 NH ₃ | 5,26 | 25 | 55,9 | 21 | 21 |
| AuBr · 2 NH ₃ | 3,86 | 25 | 80,6 | 23 | 25 |
| AuJ | 8,25 | 25 | 39 | — | — |
| AuJ · 1 NH ₃ | 5,31 | 25 | 64,2 | 25 | 25 |

Die Molekularvolumina der Salze sind meistens auf 3 Ziffern berechnet; die Zahlen für die Volumina des gebundenen Ammoniaks ergeben sich als Differenzen und dürfen keine höhere, als eine zwei

zifferige Genauigkeit beanspruchen. Immerhin genügt dies zu folgenden Aussagen:

Die Volumina eines Mols NH_3 in den gemessenen Ammoniakaten der Cupro-, Silber- und Aurohalogenide liegen zwischen 19 und 25; das Mittel beträgt $21,5 \text{ cm}^3$. Dieser Wert kommt dem Nullpunktsvolumen des Ammoniaks, 18–20, nahe und er übertrifft früher bei anderen Ammoniakaten gefundene NH_3 -Volumina, $20^1)$ bis 21 cm^3 $^2)$, nur um ein Weniges.

Eine Abhängigkeit des NH_3 -Volumens vom Anion scheint auch hier vorhanden, aber weniger ausgeprägt zu sein, als sonst. Mit wachsender Zahl der addierten NH_3 -Mole sinkt hier im allgemeinen das Volumen eines Einzelmols; bei Ammoniakaten von Cadmium-, Magnesium- und Antimonsalzen war das Entgegengesetzte beobachtet worden.³⁾ Es muß dahingestellt bleiben, ob diese immerhin geringfügigen Anomalieen mit dem inversen Charakter⁴⁾ unserer Salze in einen inneren Zusammenhang gebracht werden dürfen. Eine Sonderstellung nehmen die Salze jedenfalls auch insofern ein, als sie in ammoniakfreiem Zustande weder dem Additivitätssatze folgen (ihre Volumina sind im allgemeinen nicht gleich den Summen der Metall- und der Halogen-Nullpunktsvolumina), noch der Linearbeziehung entsprechen. Auch die Volumina der ammoniakhaltigen Salze ordnen sich keineswegs den Räumen der, wie üblich, als Vergleichssubstanzen gewählten Kaliumhalogenide linear zu, wenngleich die Abweichungen hier nicht so schroff sind.

¹⁾ W. BILTZ und E. BIRK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **134** (1924), 128.

²⁾ Mittel der Werte für Ammoniakate von Chloriden, Bromiden und Jodiden zweiwertiger Metalle; vgl. *Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-phys. Kl.* **16**. 7. 1926.

³⁾ Ebenda.

⁴⁾ W. BILTZ und H. G. GRIMM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 72.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1926.

Die Erzeugung von Ionen bei chemischen Umwandlungen und der Mechanismus induzierter, photochemischer und katalytischer Reaktionen.

Von N. R. DHAR.¹⁾

In dieser Arbeit werde ich versuchen, den Nachweis zu bringen von der Wichtigkeit der Erzeugung von Ionen und Elektronen bei chemischen Reaktionen, der Aktivierung der Atome und Molekeln nach FRANCK und CARIO, der Abnahme der Beweglichkeit von Gasionen und der Bildung von Komplexionen durch Feuchtigkeit für das Verständnis des Mechanismus der folgenden Erscheinungen: 1. induzierte Reaktionen (Oxydationen, Zersetzungen usw.); 2. abnorm große Ausbeuten bei gewissen photochemischen Reaktionen; 3. chemische Inaktivität stark getrockneter Stoffe; 4. Einfluß von Verunreinigungen beim Nachglühen aktiver Gase; 5. Chemilumineszenz, Phosphoreszenz und Fluoreszenz; 6. Beschleunigung chemischer Reaktionen durch feinverteilte feste Stoffe.

Einige Seiten dieser Erscheinungen sind zum Teil schon in früheren Arbeiten besprochen worden.²⁾ In dieser Mitteilung werde ich in Kürze die genaue Lage des Problems der Erzeugung von Ionen und Elektronen bei chemischen Reaktionen, sowie die Frage der Aktivierung von Atomen und Molekeln besprechen und dann Folgerungen ziehen zur Deutung der verschiedenen bereits erwähnten Erscheinungen.

A. Beweise für die Erzeugung von Ionen und Elektronen bei chemischen Reaktionen.

Wenngleich J. J. THOMSON³⁾, REBOUL⁴⁾ und DE BROGLIE⁵⁾ Ionisation bei Gasreaktionen nicht auffinden konnten, beobachteten

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ DHAR, *Journ. phys. Chem.* **28** (1924), 948; *Z. anorg. u. allg. Chem.* **141** (1924), 1; **144** (1924), 307.

³⁾ *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **11** (1901), 90.

⁴⁾ *Compt. rend.* **151** (1910), 311.

⁵⁾ *Compt. rend.* **149** (1909), 923.

HABER und JUST¹⁾ unter Verwendung eines auf 10^{-9} Amp./Skvl. empfindlichen Galvanometers, daß ein Metall Elektronen angibt, wenn es mit einem Gase reagiert. PINKUS²⁾ führte ausgedehnte Versuchsreihen aus, bei denen die Änderung in der Geschwindigkeit des Abfalles eines Elektroskopblättchens gemessen wurde, wenn die reagierenden Gase in die Kammer eingelassen wurden, und er erhielt Anzeichen von Ionisation bei der Reaktion von Chlor mit Stickoxyd und in gewissen Fällen bei der Zersetzung von Ozon.

Es ist bekannt, daß Ionen bei der langsamen Oxydation von Phosphor erzeugt werden; der Nachweis hierfür läßt sicher bringen, wenn man ein aufgeladenes Goldblattelektroskop nahe bei dem sich oxydierenden gelben Phosphor aufstellt. BLOCH³⁾ führte quantitative Versuche über die Ionisation bei der langsamen Oxydation von Phosphor aus. RICHARDSON⁴⁾ hat sehr sorgfältige quantitative Versuche gemacht, welche beweisen, daß Ionen und Elektronen erzeugt werden, wenn Natrium oder Kalium oder eine Legierung dieser Metalle mit Chlor, Carbonylchlorid und anderen Gasen reagiert. TANATAR und BURKSER⁵⁾ haben gezeigt, daß Ionisation stattfindet, wenn Natriumarsenit oder -sulfid von Wasserstoffperoxyd oxydiert wird. POTTER⁶⁾ konnte nachweisen, daß Kohlendioxyd, welches bei der Gärung von Glykose durch Hefe frei wird, positive und negative Ionen trägt.

BREWER⁷⁾ entdeckte neuerdings unter Verwendung eines Quadrantelektrometers, mit dem Ströme von $5 \cdot 10^{-15}$ Amp. nachweisbar waren, und unter Ausschaltung aller sekundären Erscheinungen Ionisation bei allen folgenden Reaktionen: 1. Verbindung von NO und O₂, 2. Verbindung von NO und O₃, 3. Zersetzung von O₃, 4. Zersetzung von NO₂ und 5. Zersetzung von N₂O₅. In jedem Falle war der Strom der Zahl der reagierenden Molekeln, sowie dem Potentialfall durch das reagierende Gas proportional. 1 cm³ des reagierenden Gases gab für jedes Volt des angelegten Potentials 2780 Ionen bei der Stickoxyd-Ozonreaktion und 2070 Ionen bei der Stickoxyd-Sauerstoffreaktion. Das Verhältnis der Ionen zu den reagierenden Molekeln war in jedem Falle sehr gering und betrug etwa

¹⁾ *Ann. d. Physik* [4] **36** (1911), 308.

²⁾ *Journ. Chim. Phys.* **18** (1920), 366, 412.

³⁾ *Compt. rend.* **150** (1910), 694.

⁴⁾ *Phil. Trans. A* **222** (1921), 1.

⁵⁾ *Journ. Russ. Phys.-chem. Soc.* **45** (1913), 1.

⁶⁾ *Proc. Roy. Soc. B* **91** (1915), 465.

⁷⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 1403.

ein Paar Ionen auf 10^{13} reagierende Molekeln. Es ist wahrscheinlich, daß die Wiedervereinigung von Molekeln bewirkt, daß nur ein sehr geringer Bruchteil der erzeugten Ionen die Elektroden erreicht. BREWER¹⁾ hat gezeigt, daß bei der Reaktion von Äthylalkohol und Sauerstoff zwischen Goldelektroden bei Temperaturen unterhalb der Entzündung Ionen gebildet werden in einer Gasschicht, die in unmittelbarer Berührung mit der leitenden Oberfläche stehen.

In unserem Laboratorium konnten wir nachweisen, daß bei der langsamen Reaktion von Natrium mit Luft bei gewöhnlicher Temperatur Ionisation stattfindet.

Es gibt also zahlreiche Beweise zugunsten der Ansicht, daß bei chemischen Reaktionen, besonders bei exothermen Reaktionen, Ionisation stattfindet. Auch das Leitvermögen von Flammen, das man bereits seit der Zeit von LAVOISIER kennt, spricht zugunsten der Ionisation bei chemischen Umwandlungen. Ohne Zweifel ist es schwierig, die Ionisation in vielen Fällen unter gewöhnlichen Bedingungen aufzufinden, weil die größte Zahl der Ionenpaare sich wieder vereinigt, bevor die Elektroden erreicht sind. Von der Natur dieser Ionen ist mit Sicherheit nur sehr wenig bekannt, wie sich aus der folgenden Bemerkung von LOEB²⁾ ergibt. „Die Frage nach der Natur der gewöhnlichen Gasionen scheint heute ebensoweit von einer endgültigen Lösung entfernt zu sein, wie sie es 1909 war, als WELLSCH³⁾ und SUTHERLAND⁴⁾ unabhängig voneinander die Theorie der kleinen Ionen aufstellten, als mögliche Alternative zu der allgemein angenommenen Theorie der Komplexionen.“

B. Aktivierung von Atomen und Molekeln.

Nach den klassischen Versuchen von CARIO und FRANCK⁵⁾ aktivierten DICKINSON⁶⁾, CARIO⁷⁾, DONAT⁸⁾, STUART⁹⁾ und andere verschiedene Stoffe. DONAT zeigte, daß bei Zusatz von Argon oder Stickstoff die Intensität der Thalliumlinie stark vergrößert wurde,

¹⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* 11 (1925), 512.

²⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* 12 (1926), 35.

³⁾ *Phil. Trans. A* 209 (1909), 249.

⁴⁾ *Phil. Mag.* 18 (1909), 341.

⁵⁾ *Z. Physik* 11 (1922), 161.

⁶⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* 10 (1924), 409.

⁷⁾ *Z. Physik* 10 (1922), 185.

⁸⁾ *Z. Physik* 29 (1924), 345.

⁹⁾ *Z. Physik* 32 (1925), 262.

und diese Erscheinung ist von LORIA¹⁾ bestätigt worden. Andererseits zeigte MITCHELL²⁾ bei der Messung der Bildungsgeschwindigkeit von Wasserdampf aus einem Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in Gegenwart von angeregtem Quecksilberdampf, daß Zusatz eines inerten Gases, wie Argon, die Reaktionsgeschwindigkeit vermindert. OLSON und MEYERS³⁾ haben beobachtet, daß bei der Polymerisation und Hydrogenisation von Äthylen durch angeregte Quecksilberatome die anfängliche Geschwindigkeit der Reaktion der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional ist, woraus geschlossen wurde, daß der reagierende Stoff atomarer Wasserstoff ist, der sich bei der Einwirkung des angeregten Quecksilberatoms auf die Wasserstoffmolekel bildet. Diese Ergebnisse von OLSON und MEYERS scheinen jedoch den Messungen von STUART über den Prozentsatz der Zusammenstöße zweiter Art zwischen Quecksilber und Wasserstoff zu widerstreiten.

Diese Schwierigkeit kann zum Teil beseitigt werden durch die Annahme, daß der aktive Wasserstoff molekularer Wasserstoff und nicht atomarer Wasserstoff ist, wie CARIO und FRANCK vermutet haben. Diese aktivierten Wasserstoffmolekeln verlieren ihre Aktivität bei der Kollision mit Argon. Diese Annahme bietet eine einfachere Erklärung der Versuche von DICKINSON als die Hypothese des einatomigen Wasserstoffs und ist in Übereinstimmung mit den Ansichten von COMPTON und TURNER.⁴⁾

TAYLOR und MARSHALL⁵⁾ zeigten neuerdings, daß der durch angeregte Quecksilberatome aktivierte Wasserstoff mit Äthylen, O₂, CO und N₂O reagiert. NOYES⁶⁾ hat die Reaktion zwischen Stickstoff und aktiviertem Wasserstoff untersucht. Wasserstoffperoxyd ist von BONHOEFFER und LOEB⁷⁾ als Zwischenprodukt der Reaktion zwischen H₂ und O₂ bei Induktion durch optisch aktivierte Quecksilberatome aufgefunden worden. DICKINSON und SHERRIL⁸⁾ haben gezeigt, daß die photochemische Bildung von Ozon durch die Strahlung eines kalten Quarz-Quecksilberbogens durch Quecksilberdampf sensitiviert

¹⁾ *Phys. Rev.* **26** (1925), 573.

²⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* **11** (1925), 458.

³⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **48** (1926), 389.

⁴⁾ *Phil. Mag.* **48** (1924), 360.

⁵⁾ *Journ. phys. Chem.* **29** (1925), 1140.

⁶⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 1003.

⁷⁾ *Z. phys. Chem.* **119** (1926), 474.

⁸⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* **12** (1926), 175.

wird. Der Versuch beweist, daß aktivierte Quecksilberatome ihre Aktivierungsenergie auf Sauerstoffmolekeln übertragen können, anstatt sich einfach mit ihnen zu Oxyd zu vereinigen. In ähnlicher Weise konnte HIRST¹⁾ zeigen, daß bei der Vereinigung von Wasserstoff in Quarzrohren über Quecksilber mit Gasen, wie Sauerstoff, Äthylen und Kohlenoxyd, unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht die Geschwindigkeit stark vergrößert wird, wenn man die Quecksilberfläche mit Licht von $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ beleuchtet. Eine solche Wirkung wird aber nicht beobachtet mit Quecksilberdampf allein. Bei den Gemischen von $\text{N}_2 + \text{H}_2$ konnten N_2H_4 und NH_3 in $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Gemischen, H_2O_2 und H_2O aufgefunden werden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß an einer Oberfläche von flüssigem Quecksilber mehr Quecksilberatome aktiviert werden durch die Strahlen $\lambda = 2537 \text{ \AA}$ als im Quecksilberdampf. BONNHOEFFER und seine Mitarbeiter²⁾ haben neuerdings beobachtet, daß der nach dem Verfahren von WOOD³⁾ aktivierte Wasserstoff sich nicht mit Wasserdampf, Stickstoff, Ammoniak oder Methan vereinigt. Mit Sauerstoff bildet sich H_2O_2 , mit CO_2 oder CO Spuren von Formaldehyd, und mit Cl_2 oder Br_2 die entsprechenden Halogenwasserstoffe. Auch MARSHALL⁴⁾ schloß aus seiner Untersuchung der Vereinigung von aktivem Wasserstoff und Chlor, daß aktiver Wasserstoff dem atomaren Wasserstoff entspricht. Ich habe bereits darauf hingewiesen, daß in all diesen Fällen kein entscheidender Beweis dafür vorliegt, daß der größere Teil des aktiven Wasserstoffs atomar ist. Eine umfangreiche Auseinandersetzung über die Natur des aktiven Stickstoffs hat neuerdings stattgefunden. Die eine Richtung hält ihn für atomar, während die andere glaubt, daß es sich um aktivierten molekularen Stickstoff handelt. Im ganzen bin ich der Meinung, daß es zurzeit besser ist, die Annahme zu machen, daß all diese aktiven Gase in der Hauptsache sich im Molekularzustand befinden und dabei mehr Energie besitzen, als die gewöhnlichen Molekeln; das Nachglühen oder die Emission von Energie findet statt, wenn die aktive Form in die inaktive zurückkehrt. Im Hinblick hierauf ist es von Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß DYMOND⁵⁾ keine Dissoziation von Joddampf beobachten konnte, wenn dieser zur Fluoreszenz angeregt wurde durch die Absorption der Wellenlänge 4995 \AA . Die be-

¹⁾ *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1926), 162.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **113** (1924), 199; **116** (1925), 391; **119** (1926), 385.

³⁾ *Proc. Roy. Soc. A* **97** (1921), 455; **102** (1922), 1.

⁴⁾ *Journ. phys. Chem.* **29** (1925), 842.

⁵⁾ *Z. Physik* **34** (1925), 553.

sprochenen Versuchsergebnisse über aktive Formen von Stoffen beweisen entscheidend, daß sie viele chemische Umwandlungen induzieren können, die durch die inaktiven Formen nicht hervorgerufen werden.

C. Die Beweglichkeit von Gasionen in Gegenwart von Feuchtigkeit und die Bildung von Komplexionen.

Neuere Untersuchungen von LOEB¹⁾, von TYNDALL und GRINDLEY²⁾, von HASSE³⁾ und anderen haben gezeigt, daß bei Zusatz von Wasserdampf die Beweglichkeit von Gasionen zuerst sehr stark und dann langsamer zurückgeht. Auch wird das positive Ion durch Wasserdampf in derselben Weise beeinflußt wie das negative Ion.

Nach DEBYE ändert ein Ion die Zusammensetzung des Gases, in dem es sich bewegt dadurch, daß es mehr Molekeln des reaktionsfähigen Gases in seine Nähe zieht. Versuche von LOEB deuten darauf hin, daß selbst Spuren von HCl in Luft die Beweglichkeit viel stärker ändern, als zu erwarten wäre. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn die Ionen Molekeln von HCl in ihre Nähe ziehen und so dessen Konzentration um die Ionen vergrößern. Versuche mit Luft und HCl zeigen entscheidend das Vermögen des Ions, um sich eine höhere Konzentration von HCl hervorzurufen, als in dem übrigen Teil des Gases vorhanden ist, d. h., es zeigt sich eine bestimmte labile Komplexbildung. In einem Gemisch von 0,2% HCl und 99,8% Luft würde ein solcher Komplex im Mittel bestehen aus einer Molekel HCl auf eine Molekel Luft. (Dielektrizitätskonstante für Luft = 0,00059 und für HCl = 0,0041.) In Gemischen von Gasen mit so stark abweichenden Werten der Dielektrizitätskonstanten ist es nicht überraschend, daß die Beweglichkeit der Ionen abnorm schnell für geringe Konzentrationen des aktiven Gases erniedrigt wird. Andererseits ist zu erwarten, daß dann, wenn die Dielektrizitätskonstanten der Gase nicht wesentlich voneinander abweichen, auch die Beweglichkeiten kaum durch die Änderungen der Konzentration beeinflußt werden. Die Fähigkeit des Ions, in seiner Nähe die elektrisch aktiveren Verunreinigungen zu sammeln, erklärt, warum z. B. Wasserdampf selbst in Spuren die Beweglichkeit der Ionen weitgehend zu beeinflussen vermag. In feuchten Gasen können keine freien Elektronen auf-

¹⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* **12** (1926), 35, 42.

²⁾ *Proc. Roy. Soc. A* **110** (1926), 341, 358.

³⁾ *Phil. Mag.* 7. Serie **1** (1926), 139.

treten, sondern es werden nur Ionen vorhanden sein. Überdies ist es bekannt, daß sich Elektronen sehr schnell mit HCl-Molekeln vereinigen unter Bildung negativer Ionen.

Diese Tatsachen werden später verwendet werden bei der Erklärung des Einflusses von Feuchtigkeit auf chemische Umwandlungen und der Bedeutung von Verunreinigungen beim Nachglühen aktiver Gase.

LIND und BARDWELL¹⁾ haben neuerdings einige wichtige Ergebnisse erzielt, welche die Ansicht von der Bildung der Komplexionen bei den durch α -Teilchen hervorgerufenen chemischen Umwandlungen stützen. Bei vielen Reaktionen, die durch die α -Teilchen von Radiumemanation hervorgerufen werden, ist das Verhältnis ($-M/N$) der zersetzten Molekeln zu den α -Teilchen größer als die Einheit. Dies wird auf die Bildung von Komplexen eines primären Ions mit einer oder mehreren neutralen Molekeln zurückgeführt. Wenn ein Gas, wie Sauerstoff, vorhanden ist, das eine größere Affinität für freie Elektronen besitzt, so werden diese unter Bildung von O_2' eingefangen, und diese Ionen können dann reagieren und also auch mit Neutralmolekeln Komplexe bilden, wodurch das Verhältnis $-M/N$ vergrößert wird. In Gegenwart von Radiumemanation vereinigen sich CO und O_2 , wobei $-M/N = 6$ ist. Man nimmt an, daß Komplexe $CO \cdot O_2 \cdot CO$ mit einzelnen positiven oder negativen Ladungen gebildet werden aus CO^+ , O_2^+ oder O_2^- , und die schließliche Reaktion ist: $(CO \cdot O_2 \cdot CO^+) + (CO \cdot O_2 \cdot CO^-) = 4CO_2$.

Auf den folgenden Seiten wird gezeigt werden, daß derartige Ionenkomplexe wahrscheinlich bei gewöhnlichen exothermen chemischen Reaktionen, induzierten Reaktionen und solchen photochemischen Reaktionen gebildet werden, die exotherm sind und eine abnorm hohe Ausbeute liefern.

1. Induzierte Reaktionen.

In einer neueren Arbeit²⁾ haben wir gezeigt, daß, wenn ein Gemisch von gepulvertem Schwefel und gelbem Phosphor in einen Becher mit Wasser gebracht und bei gewöhnlicher Temperatur Luft durchgeleitet wird, dann die klare Flüssigkeit nach dem Absitzen der festen Stoffe die Reaktion auf Sulfationen liefert; mit anderen Worten, die langsame Oxydation von gelbem Phosphor durch Luft unter Wasser

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **47** (1925), 2675.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **144** (1924), 307.

bei gewöhnlicher Temperatur hat die Oxydation von Schwefel durch Luft bei gewöhnlicher Temperatur induziert. Die wahrscheinlichste Erklärung dieser Erscheinung ist folgende: Wir haben bereits angegeben, daß Ionisation stattfindet, wenn Phosphor langsam oxydiert wird. Nun werden diese Ionen leicht aufgenommen durch die Sauerstoffmolekeln, die infolgedessen aktiviert werden. Überdies haben die Ionen die Neigung, um sich die Sauerstoffmolekeln zu sammeln und ein Komplexion aus einem Ion und neutralen Molekeln zu bilden, wie bereits erwähnt. Wenn nun bei der langsamen Oxydation von Phosphor in Gegenwart von Sauerstoff Elektronen erzeugt werden, so werden sie leicht vom Sauerstoff weggefangen, der eine große Affinität für Elektronen besitzt. Die so aktivierten Sauerstoffmolekeln können Schwefel leicht zu Schwefeldioxyd und -trioxyd sogar bei gewöhnlicher Temperatur oxydieren. Auf diese Weise wird der Schwefel gemeinsam mit dem Phosphor oxydiert, wenn er in der oben beschriebenen Weise behandelt wird. Da das Gemisch von Phosphor und Schwefel sich unter Wasser befindet und da dauernd gerührt wird, so tritt die Frage einer Erhitzung des Schwefels an bestimmten Punkten infolge der stark exothermischen Oxydation von Phosphor überhaupt nicht auf.

Es ist wiederholt beobachtet worden, daß eine Natriumarsenitlösung, die sich an und für sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydiert, einer Oxydation an Luft unterliegt, wenn sie mit einer Lösung von Natriumsulfit vermischt wird, die sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur leicht oxydiert. In diesem Falle also werden durch die freiwillige Oxydation des Sulfits durch Luft Ionen freigemacht, die die Sauerstoffmolekeln aktivieren, und diese aktivierten Sauerstoffmolekeln reagieren leicht mit Natriumarsenit.

Es ist bekannt, daß Oxalsäure eine Lösung von Mercurichlorid selbst in der Siedehitze im Dunkeln nicht reduziert. Wir haben gezeigt, daß bei Zusatz einiger Tropfen Permanganat zum Gemisch das Permanganat auf Oxalsäure einwirkt, und gleichzeitig beginnt eine Abscheidung von Mercurochlorid. Mit anderen Worten, die chemische Umwandlung zwischen Oxalsäure und Permanganat induziert die Reaktion zwischen Oxalsäure und Mercurichlorid. Von derartigen Reaktionen haben wir zahlreiche Fälle untersucht.¹⁾

¹⁾ DHAR, *Journ. Chem. Soc.* 111 (1917), 707; *Proc. Acad. Wetensch. Amsterdam* 29 (1921), 1023; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 128 (1923), 207; *Journ. phys. Chem.* 28 (1924), 943; 29 (1925), 376, 799; 30 (1926), 939.

Wir haben auch die Erscheinungen der induzierten Zersetzung studiert und konnten zeigen, daß in Gegenwart von sich zersetzendem $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ oder $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, die beide sich leichter zersetzen als KClO_3 , die Zersetzungstemperatur des letzten merklich erniedrigt wird. Neuerdings haben KAUTSKY und THIELE¹⁾ gezeigt, daß die Oxydation von CHCl_3 oder CCl_4 durch die Reaktion zwischen Siloxen und Sauerstoff induziert werden kann.

Ich bin durchaus der Meinung, daß die Deutung dieser induzierten Oxydationen, Zersetzungen usw. gefunden wird in der Bildung von Ionen bei den primären exothermischen Reaktionen (z. B. Zersetzung von Ammoniumbichromat, Reaktion zwischen Oxalsäure und Permanganat, Verbindung von Siloxen mit Sauerstoff usw.), und die darauffolgende Aktivierung der sonst inaktiven Molekeln (KClO_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, O_2 usw.), die zu den sekundären Reaktionen führen.

2. Anormale photochemische Ausbeuten.

Es ist bekannt, daß bei der photochemischen Zersetzung von Ozon, H_2O_2 usw., die stark exotherm sind, das Gesetz von EINSTEIN über photochemische Äquivalente durchaus nicht gilt, und daß bei diesen Reaktionen eine sehr große photochemische Ausbeute erhalten wird. Ich habe bereits erwähnt, daß bei der Zersetzung von O_3 Ionisation stattfindet; demnach können wir die abnorme photochemische Ausbeute leicht in der folgenden Weise erklären. Wenn O_3 beleuchtet wird, so findet Aktivierung und Zersetzung statt; diese Reaktion macht Ionen frei, die von den inaktiven Ozonmolekeln aufgenommen und zur Aktivierung verwendet werden, so daß diese zerfallen, selbst wenn sie nicht belichtet werden. Es kann demnach eine große Zahl von Ozonmolekeln durch geringe Mengen von absorbierter Energie zersetzt werden. Außerdem ziehen die Ionen neutrale Molekeln von O_3 an sich und bilden ein Komplexion aus Ion und Neutalmolekel. Das Schema ist also: $\text{O}_3 + \text{Licht} \rightarrow \text{aktives O}_3 \rightarrow \text{Zersetzung in } \text{O}_2 + \text{Ionen}; \text{Ionen} + \text{O}_3 \rightarrow \text{aktiviertes O}_3 \text{ usw.}$

Eine ganz ähnliche Erklärung kann nahegelegt werden für die abnorme photochemische Ausbeute bei der Zersetzung von H_2O_2 . Eine auf diesen Grundsätzen ruhende Erklärung ist bereits von uns²⁾ für die Verbindung von H_2 und Cl_2 gegeben worden. Wenngleich LE BLANC und VOLLMER³⁾ die Untersuchung von KÜMMELL⁴⁾, der

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 144 (1925), 197.

²⁾ Z. phys. Chem. 120 (1926), 302.

³⁾ Z. Elektrochem. 20 (1914), 494.

⁴⁾ Z. Elektrochem. 17 (1911), 409.

gezeigt hat, daß bei der photochemischen Vereinigung von H_2 und Cl_2 Elektronen abgegeben werden, nicht bestätigen konnten, sind wir doch der Meinung, daß die Versuche mit verfeinerten Mitteln wiederholt werden sollten; und wir sind sicher, daß bestimmte Beweise für die Ionisation bei der Bildung von Salzsäure erhalten werden.

BREWER hat gezeigt, daß bei der Zersetzung von N_2O_5 Ionisation stattfindet. Es scheint mir ziemlich sicher, daß diese Reaktion bei der experimentellen Untersuchung eine abnorm hohe photochemische Ausbeute liefern würde. Von Interesse ist es festzustellen, daß abnorm große photochemische Ausbeuten hauptsächlich bei exothermen Reaktionen erhalten werden, bei denen also wahrscheinlich Ionen erzeugt werden. Diese Erklärung der anormalen photochemischen Ausbeute, für die mehrere experimentelle Beweise vorliegen, scheint besser zu sein, als die Kettentheorie von NERNST. Es mag nützlich sein, darauf hinzuweisen, daß MARSHALL¹⁾ neuerdings aus gewissen Versuchen über die Vereinigung von beleuchtetem Chlor und Wasserstoff gefolgert hat, daß die Folgerungen aus der NERNSTschen Kettentheorie durch die Versuche nicht gestützt werden.

Demnach sind wir der Meinung, daß diejenigen Reaktionen, welche Ionen liefern, auch wahrscheinlich eine abnorm große photochemische Ausbeute geben werden und umgekehrt, und daß sie in den meisten Fällen exotherm verlaufen.

Es ist bereits erwähnt worden, daß LIND und BARDWELL gefunden haben, daß bei vielen durch α -Teilchen hervorgerufenen Reaktionen das Verhältnis der zersetzten Molekeln zu den α -Teilchen größer ist, als die Einheit. Man hat diese Erscheinung auf die Bildung eines Komplexes des Ions mit einem oder mehreren neutralen Molekeln zurückgeführt. Wenn ein Gas, wie O_2 oder Cl_2 , vorhanden ist, das eine große Affinität für freie Elektronen besitzt, die unter Bildung von O_2' oder Cl_2' abgefangen werden, so können diese reagieren und abermals Komplexe mit Neutralmolekeln bilden, wodurch das Verhältnis der zersetzten Molekeln zu den α -Teilchen vergrößert wird. LIND, BARDWELL und PERRY²⁾ haben gezeigt, daß bei neun Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen, die mit einem Paar Ionen reagierende Zahl von Molekeln viel größer ist, als die Einheit. Es ist wahrscheinlich, daß bei diesen Reaktionen Ionen als Produkte der chemischen Umwandlung gebildet werden, und diese Ionen werden absorbiert

¹⁾ *Journ. phys. Chem.* 30 (1926), 757.

²⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926), 1556.

durch die inaktiven Molekeln der reagierenden Stoffe, die dadurch aktiviert werden, und die Reaktion weitertreiben selbst in Abwesenheit von α -Teilchen, die sich bei diesen Reaktionen verhalten wie das einfallende Licht bei photochemischen Reaktionen (z. B. Verbindung von H_2 und Cl_2 , Zersetzung von O_3 , H_2O_2 usw.).

Demnach scheint es ziemlich sicher, daß bei den abnormen Ausbeuten photochemischer Reaktionen und den durch α -Teilchen induzierten Reaktionen wir dieselbe Erscheinung der Aktivierung durch Absorption von Ionen und vielleicht von Komplexbildung betrachten; und die Erklärung sollte bei beiden Arten dieselbe sein.

3. Einfluß von Feuchtigkeit bei chemischen Reaktionen.

Viele Chemiker, insbesondere BAKER¹⁾, haben gezeigt, daß eine chemische Umwandlung sehr verzögert wird, wenn die reagierenden Stoffe stark getrocknet werden. BAKER hat gefunden, daß trockenes Ammoniak und trockener Chlorwasserstoff sich nicht miteinander verbinden, und Phosphor kann in reinem, trockenem Sauerstoff destilliert werden, ohne daß Verbindung eintritt. Diese Erscheinungen werden durch die folgenden Erwägungen verständlich. Es ist bereits erwähnt worden, daß der Zusatz von Wasserdampf die Beweglichkeit der Gasionen merklich herabsetzt. Es wurde auch darauf hingewiesen, daß Zusatz eines Stoffes mit hoher Dielektrizitätskonstante die Beweglichkeit der Ionen sehr vermindert. Versuche mit Luft und HCl zeigen entscheidend die Fähigkeit eines Ions, um sich herum eine höhere Konzentration von HCl zu sammeln, als im übrigen Teil des Gases vorhanden ist. In einem Gemisch von 0,2% HCl und 99,8% Luft besteht das Komplexion im Mittel aus einer Molekel HCl und einer Molekel Luft. Ein ganz ähnliches Verhalten wurde beobachtet, als Wasser an Stelle von HCl verwendet wurde.

Wenn nun einige wenige Molekeln von trockenem Sauerstoff mit reinem gelben Phosphor reagieren, so bilden sich Ionen, die in Abwesenheit von Wasserdampf oder einem anderen Stoff mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie Sauerstoff, sich wahrscheinlich schnell fortbewegen ohne Bildung von Komplexen und weiterer Aktivierung von Sauerstoffmolekeln, so daß keine weitere chemische Umwandlung erfolgt. Wenn andererseits Wasserdampf vorhanden ist, so werden die Elektronen und Ionen sogleich das Wasser an sich ziehen und einen

¹⁾ *Phil. Trans. A* **179** (1888), 571; *Journ. Chem. Soc.* **65** (1894), 615; **73** (1898), 422; **77** (1900), 646; **81** (1902), 400; **91** (1907), 1862; **101** (1912), 2339.

Komplex bilden, der das Ion, Wasserdampf und Sauerstoff enthält, und die Beweglichkeit des Ions wird stark vermindert sein. Infolgedessen werden in Gegenwart von Wasserdampf oder einem Stoff mit höherer Dielektrizitätskonstante als Sauerstoff die Sauerstoffmolekeln mehr Gelegenheit zur Aktivierung durch Absorption des Ions haben, und werden mit Phosphor reagieren. Daher ist in Gegenwart von Feuchtigkeit eine stärkere chemische Reaktion zu erwarten, als in deren Abwesenheit.

Es ist auch beobachtet worden, daß eine große Translationsgeschwindigkeit der reagierenden Molekeln einer chemischen Reaktion ungünstig ist. Eine gewisse Berührungszeit zwischen den reagierenden Stoffen ist für ein erfolgreiches Zusammentreffen¹⁾ erforderlich. Nun wird in Gegenwart von Wasserdampf die Beweglichkeit des Ions vermindert und es bildet einen Komplex mit dem Wasserdampf und den Sauerstoffmolekeln, der mehr Zeit zur Berührung mit dem Ion und zur Aktivierung erlangt.

4. Einfluß von Verunreinigungen auf das Nachglühen aktiver Gase.

In früheren Arbeiten ist betont worden, daß das Glühen, welches man bei aktiven Gasen beobachtet, zurückzuführen ist auf die Umwandlung aktiver Molekeln in den inaktiven Zustand. Die aktiven Molekeln verlieren ihren Überschuß an Energie, der in Form von Strahlung abgegeben wird. Beim Stickstoff ist von verschiedenen Forschern beobachtet worden, daß kleine Mengen von Verunreinigungen die Ausbeute an aktivem Stickstoff sehr vermehren; und infolgedessen ist in Gegenwart von kleinen Mengen solcher Verunreinigungen, wie O_2 , H_2S , CH_4 usw., das Nachglühen deutlicher ausgesprochen.

Ich bin der Ansicht, daß beim Durchschicken einer elektrischen Entladung zur Aktivierung Ionen gebildet werden, welche in Abwesenheit eines Stoffes mit höherer Dielektrizitätskonstante als der des Stickstoffs ohne Bildung von Komplexen und ohne Aktivierung anderer Stickstoffmolekeln fortgehen. Wenn aber H_2S oder CH_4 vorhanden sind, so werden die Ionen diese Stoffe anziehen und Komplexe bilden, die das Ion, Molekeln von H_2S oder CH_4 und von N_2 enthalten. Auf diese Weise haben die Stickstoffmolekeln mehr Gelegenheit zur Aufnahme von Ionen und zur Aktivierung. Demnach wird wahr-

¹⁾ Vgl. DHAR, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 128 (1923), 227.

scheinlich in Gegenwart kleiner Mengen von Gasen mit höherer Dielektrizitätskonstanten als der des Gases eine größere Ausbeute an aktivem Gas erhalten und ein stärkeres Nachglühen beobachtet.

LIND und BARDWELL¹⁾ haben gezeigt, daß inerte Gase, wie N₂, He, Ne, A, Kr, X usw., die Ausbeute verschiedener chemischer Reaktionen, die durch α -Teilchen induziert werden, merklich erhöhen. Es ist wahrscheinlich, daß die inerten Gase von den vorhandenen Ionen angezogen werden und zur Bildung von Komplexen führen, die das Ion, das inerte Gas und den reagierenden Stoff enthalten, so daß dieser mehr Gelegenheit zur Aktivierung erhält, und demnach ein größerer chemischer Umsatz erzielt wird.

5. Chemiluminescenz, Phosphorescenz und Fluorescenz.

Es ist bekannt, daß bei schneller Zersetzung von O₃ Strahlung ausgesandt wird, von der ein Teil wenigstens sichtbar und ultraviolett ist. Neuerdings hat WULF²⁾ gezeigt, daß die von Ozon bei schneller Zersetzung zu Sauerstoff ausgesandte Strahlung Ozonmolekeln im angeregten Zustande von viel höherer Energie erkennen läßt, als den normalen Molekeln entspricht. Dieser Schluß von WULF ist leicht verständlich von dem hier entwickelten Standpunkt aus. Es ist bereits darauf hingewiesen worden, daß bei der Zersetzung von Ozon Ionen erzeugt werden. Diese werden von Ozonmolekeln aufgenommen werden, die aber nicht zerfallen, sondern aktiviert werden. Wenn diese aktivierten Molekeln in ihren inaktiven Zustand zurückkehren oder sich zersetzen, so wird eine Strahlung von geringerer Wellenlänge ausgegeben werden, als nach den thermochemischen Daten zu erwarten wäre.

In früheren Arbeiten ist betont worden, daß Chemiluminescenz hervorgerufen wird durch die Rückkehr aktiver Molekeln oder Atome in den aktiven Zustand. Wenn Natrium und Chlor miteinander reagieren, werden Ionen gebildet, wie experimentell von HABER und JUST, RICHARDSON und anderen nachgewiesen wurde. Diese Ionen werden aufgenommen durch die Atome von Natrium und die Molekeln von Chlor, wobei diese aktiviert werden. Wenn nun diese aktivierten Atome und Molekeln in den inaktiven Zustand zurückkehren, so wird Strahlung als Chemiluminescenz ausgegeben. Man findet im allgemeinen, daß die bei chemischen Umwandlungen abgegebene Licht-

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926), 1575.

²⁾ *Proc. Nat. Acad. Sciences* 12 (1926), 179.

menge viel geringer ist als die Energie, welche nach der Reaktionswärme der Stoffe verfügbar ist. Dies ist sehr wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß die bei chemischen Umwandlungen erzeugte Zahl von Ionen, die für die Aktivierung von Atomen und Molekeln zur Verfügung steht, nur gering ist. Es wurde bereits gesagt, daß BREWER nur etwa ein Paar Ionen auf 10^{13} reagierende Molekeln beobachtete. Demnach werden nur wenige Atome oder Molekeln des reagierenden Stoffes Gelegenheit haben, sich durch Absorption von Ionen zu aktivieren, und demnach ist der Betrag an Chemilumineszenz bei der Rückkehr von aktiven Atomen und Molekeln in den inaktiven Zustand nur gering.

In früheren Arbeiten ist der Gedanke ausgesprochen worden, daß die Erscheinungen der Phosphoreszenz und Fluoreszenz bedingt sind durch die Rückkehr der aktivierten Atome und Molekeln in den inaktiven Zustand, wobei der einzige Unterschied darin besteht, daß die Lebensdauer der aktiven Atome oder Molekeln im Falle der Phosphoreszenz größer ist als im Falle der Fluoreszenz. Diese Ansicht ist neuerdings gestützt worden durch die Versuche von VAVILOV und LEVSCHIN¹⁾, die gezeigt haben, daß die Spektren der Fluoreszenz und Phosphoreszenz von Rhodulinorange N in festem Zucker dieselben sind.

6. Beschleunigung chemischer Reaktionen durch feinverteilte feste Stoffe.

In den letzten Jahren sind viele Untersuchungen ausgeführt worden, um den Mechanismus der heterogenen Katalyse aufzuklären. Die meisten Forscher haben sich beschäftigt mit der Natur und der Aktivität der katalytischen Oberfläche, aber nur wenige haben nach der Quelle der Energie der Aktivierung von reagierenden Stoffen geforscht.

Den Gedanken von LANGMUIR folgend, haben verschiedene Autoren, insbesondere TAYLOR und seine Mitarbeiter²⁾, ARMSTRONG und HILDITCH³⁾ und CONSTABLE⁴⁾ die Ansicht entwickelt, daß nicht die Gesamtheit der katalytischen Oberfläche gleichmäßig aktiv ist, sondern daß gewisse Punkte vorhanden sind, die besondere Aktivität

¹⁾ *Z. Physik* **35** (1926), 920.

²⁾ *Proc. Roy. Soc. A* **108** (1925), 105.

³⁾ *Proc. Roy. Soc. A* **108** (1925), 111.

⁴⁾ *Proc. Roy. Soc. A* **108** (1925), 355; **110** (1926), 283.

zeigen, weil sie ungesättigt sind. Praktisch ist dies derselbe Gedanke, wie bei homogenen Reaktionen die Vorstellung, daß nicht alle reagierenden Molekeln sich in demselben Zustand der Aktivierung befinden, und daß nur wenige aktive Molekeln vorhanden sind.

Einige andere Forscher (z. B. POLANI¹⁾, LEWIS²⁾, RICHARDS³⁾ und andere) sind der Meinung, daß die in festen Stoffen adsorbierten Gase sich im Atomzustand befinden. Neuerdings haben GAUGER⁴⁾ und WOLFENDEN⁵⁾ gezeigt, daß in Gegenwart von Nickel das Ionisationspotential von atomarem Wasserstoff stark hervortritt, und sie vertreten die Meinung, daß der in Nickel oder Kupfer absorbierte Wasserstoff sich im Atomzustande befindet. Was ist nun die Quelle der Energie für die Umwandlung von molekularem Wasserstoff in atomarem Wasserstoff, wozu 80000 cal für 1 Grammolekel H_2 erforderlich sind? Nur LEWIS und CONSTABLE haben eine Antwort auf diese Frage zu finden versucht.

SIEVERTS und seine Mitarbeiter⁶⁾, sowie BIRCUMSHAW⁷⁾ haben in neuerer Zeit die Löslichkeit von Gasen, insbesondere Wasserstoff, in geschmolzenen Metallen bestimmt, und haben dabei gefunden, daß die Konzentration des gelösten Gases sich mit der Quadratwurzel des Wasserstoffdruckes in der Gasphase ändert; hiernach wurde angenommen, daß der in den Metallen gelöste Wasserstoff sich in atomarem Zustande befindet. Aus der Untersuchung von SIEVERTS ergibt sich, daß die Löslichkeit des Wasserstoffs ausgesprochen mit der Temperatur steigt. Nun hat LEWIS den Gedanken vorgebracht, daß die latente Schmelzwärme des Metalles die Energie für die Atomisierung des Wasserstoffs liefert, und der bestimmende Faktor für das Verhalten eines Metalles gegen Wasserstoff scheint gegeben zu sein durch das Produkt der dielektrischen Kapazität und der latenten Wärme des Metalles. Für diese Ansicht ergeben sich jedoch die folgenden Schwierigkeiten: 1. SIEVERTS und KRUMBHAAR fanden die Löslichkeit von SO_2 in flüssigem Kupfer proportional der Quadratwurzel von SO_2 , und demnach scheint die übliche Erklärung, daß das Gas sich in Atomen löst, unrichtig zu sein. 2. Beim Platinmohr

¹⁾ *Z. Elektrochem.* **26** (1920), 370.

²⁾ *Journ. Chem. Soc.* **117** (1920), 623.

³⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 89.

⁴⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 674.

⁵⁾ *Proc. Roy. Soc. A* **110** (1926), 464.

⁶⁾ *Z. phys. Chem.* **68** (1910), 115; **74** (1910), 277; **77** (1911), 591.

⁷⁾ *Phil. Mag.* 7. Serie **1**, (1926), 510.

haben MOND, RAMSAY und SHIELDS¹⁾ gezeigt, daß die Menge des absorbierten Wasserstoffs sich mit zunehmender Temperatur vermindert, und deswegen sind die hier anwendbaren Gesetze von anderer Form als bei Lösungen von Gasen in Metallen. 3. Bei diesen Adsorptionsreaktionen werden große Wärmemengen entwickelt; so haben BEEBE und TAYLOR²⁾ für die Adsorptionswärme von Wasserstoff in verschiedenen Kupferpräparaten Werte von 9600—20000 cal für 1 Grammmolekel gefunden. GARNER und BLENCH³⁾ erhielten bei niedrigen Temperaturen als Adsorptionswärme von Sauerstoff durch Kohle 60000 cal. Demnach wird die Ansicht, daß Wasserstoff sich in den Metallen im atomaren Zustande befindet, nicht gestützt durch die obigen Betrachtungen; und der Gedanke, daß die Energie der Atomisierung von der Schmelzwärme des Metalles stammt, scheint unbefriedigend, da wir die Adsorption des Gases im feinverteilten Zustande und nicht in Lösung betrachten.

Sir J. J. THOMSON⁴⁾ hat die Ansicht ausgesprochen, daß „monomolekulare Reaktionen bedingt werden durch die Anhäufung thermischer Energie in einzelnen Molekeln, bis diese genügend Energie aufgespeichert haben, um zu dissoziieren oder zu verdampfen, wie der Fall nun gerade liegt. In festen Stoffen, wo die Molekeln Raumgitter bilden, wird die Übertragung und Anhäufung von Energie bedingt durch die Verschiebungsstöße von Molekeln, die in großer Zahl durch den festen Stoff wandern“. Im Anschluß an diesen Gedanken vertritt CONSTABLE⁵⁾ die Ansicht, daß die „Adsorptionshäutchen eine Zwischenstellung zwischen Gasen und festen Stoffen einnehmen. Sie werden bombardiert von der Dampfphase; sie empfangen Wellenimpulse von dem festen Stoff. Die Energie der Aktivierung kann aus beiden Quellen stammen“. Dies ist sehr unbestimmt und die Quelle der Energie scheint sehr unsicher.

Bei der Betrachtung des ganzen Problems komme ich zu der Ansicht, daß diese stark exothermen Adsorptionsvorgänge in Wirklichkeit exotherme chemische Reaktionen sind, bei denen der adsorbierende Stoff mit dem Gas reagiert und chemische Verbindungen bildet. Diese exothermen chemischen Reaktionen können wahrscheinlich Ionen und Elektronen erzeugen, welche dann von den

¹⁾ *Phil. Trans.* 186 A (1896), 657.

²⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 43.

³⁾ *Journ. Chem. Soc.* 125 (1925), 1288.

⁴⁾ *Phil. Mag.* 47 (1924), 337.

⁵⁾ l. c.

reagierenden Gasen adsorbiert werden, so daß diese in den aktiven Zustand kommen und chemische Reaktionen induzieren, die in Abwesenheit des Katalysators nicht stattfinden.

Es ist von Interesse hier darauf hinzuweisen, daß GILLESPIE und HALL¹⁾ aus ihren Versuchen über die Adsorption von Wasserstoff durch Palladium den Schluß zogen, „daß ein Hydrid, welches man wahrscheinlich am besten Pd_4H_2 schreibt, existiert, das sich bei hohen Temperaturen praktisch rein abscheidet“. Ähnlich vertreten LAMBERT und GATES²⁾ die Meinung, daß bei der Adsorption von H_2 durch Palladium wahrscheinlich Pd_2H gebildet wird, und sie bemerken, daß „YAMADAS Schlüsse³⁾ aus Röntgenstrahlenmessungen auf unzureichenden Versuchen ruhen, und daß sie nicht als Beweis gegen die Existenz einer Verbindung von Pd und H_2 betrachtet werden können“. Die Untersuchung von OXLEY⁴⁾ über die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften des mit Wasserstoff behandelten Palladiums scheint eine Art von chemischer Verbindung zwischen den beiden Komponenten anzuzeigen. In gleicher Weise scheint die Untersuchung von WOLF⁵⁾ über das elektrische Leitvermögen des Systems auf eine gewisse chemische Vereinigung zwischen H_2 und Pd hinzuweisen. Es ist auch der Gedanke ausgesprochen worden, daß instabile Verbindungen vom Typus C_xO_y gebildet werden, wenn Sauerstoff von Kohle adsorbiert wird. Neuerdings haben SIEVERTS und GOTTER⁶⁾ gezeigt, daß Lanthan unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein Hydrid mit Wasserstoff bildet.

Wir sehen also, daß diese sogenannten Adsorptionsvorgänge in Wirklichkeit exotherme chemische Reaktionen sind, bei denen wahrscheinlich Ionisation stattfindet, so daß die Ionen imstande sind, die reagierenden Stoffe zu aktivieren.

Zusammenfassung und Folgerungen.

1. Es gibt viele Beweise zugunsten der Ansicht, daß bei chemischen Reaktionen, insbesondere bei exothermen Reaktionen, Ionisation stattfindet.

¹⁾ *Journ. Amer. Chem. Soc.* 48 (1926), 1207.

²⁾ *Proc. Roy. Soc. A* 108 (1925), 456.

³⁾ *Phil. Mag.* 45 (1923), 241.

⁴⁾ *Proc. Roy. Soc. A* 101 (1922), 264.

⁵⁾ *Z. phys. Chem.* 87 (1914), 588.

⁶⁾ *Z. Elektrochem.* 32 (1926), 105.

2. Atome und Molekeln werden aktiviert durch die Adsorption von Ionen oder Elektronen oder durch Stoß anderer angeregter Atome oder Molekeln unter geeigneten Bedingungen.

3. Die Deutung induzierter Oxydationen, Zersetzungen usw. ruht auf der Bildung von Elektronen und Ionen bei der primären exothermen Reaktion und der folgenden Aktivierung inaktiver Molekeln durch Adsorption von Ionen, die zu sekundären Reaktionen führt.

4. Solche Reaktionen, die Ionen liefern, geben wahrscheinlich eine abnorm große photochemische Ausbeute, und Reaktionen, die große photochemische Ausbeute liefern, bilden wahrscheinlich Ionen bei der chemischen Umwandlung.

5. In Gegenwart von Wasserdampf oder einem Stoff mit hoher Dielektrizitätskonstante wird die Beweglichkeit von Ionen herabgesetzt und die Neigung zur Bildung von Komplexen aus Ion, Wasserdampf und reagierendem Stoff ist stark vergrößert. Infolgedessen hat in Gegenwart von Wasserdampf oder einem Stoff mit hoher Dielektrizitätskonstanten die reagierende Substanz mehr Gelegenheit zur Adsorption von Ionen, und demnach findet vergrößerter chemischer Umsatz oder Aktivierung und Nachglühen statt.

6. Chemilumineszenz ist wahrscheinlich bedingt durch die Rückkehr aktiver Molekeln oder Atome, die durch die Adsorption von Ionen oder Elektronen aus chemischen Reaktionen erzeugt sind, und da der Betrag der Ionisation relativ gering ist, so ist die Chemilumineszenz gewöhnlich viel geringer als der theoretische Wert.

7. Es ist zu vermuten, daß die Adsorption von Gasen durch feste Stoffe als exotherme chemische Reaktion zu betrachten ist, bei der Ionen und Elektronen erzeugt werden, die zur Aktivierung des reagierenden Stoffes in Gegenwart des Katalysators führen.

Allahabad, Allahabad University, Chemisches Laboratorium.

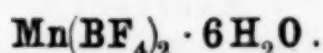
Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Juli 1926.

Zur Kenntnis der Salze der Borfluorwasserstoffsäure. II.

Von H. FUNK und F. BINDER.

Kürzlich haben wir Resultate unserer Versuche über Borfluoride mitgeteilt¹⁾. Nachdem wir inzwischen durch Herrn Professor WILKE-DÖRFURT die Nachricht erhalten haben, daß er bereits früher einen Vortrag über Verbindungen der Borfluorwasserstoffsäure gehalten habe, teilen wir in dem Folgenden noch diejenigen Versuche mit, welche bereits beim Eintreffen dieser Benachrichtigung abgeschlossen waren. Da dieser Vortrag nur in einem kurzen Referat in der Z. f. angew. Chem. (1924), 712, nicht aber im Zentralblatt erschienen ist, sind wir leider erst jetzt darauf aufmerksam geworden.



Zur Darstellung des Salzes wird frisch gefälltes Mangancarbonat bis zur Sättigung in der Säure gelöst. Die schwach rosa gefärbte Lösung wird auf dem Wasserbade bei etwa 70—80° eingeeengt bis zur beginnenden Kristallisation. Beim Erkalten erhält man einen Kristallbrei. Das abgesaugte Salz wird aus wenig Wasser umkristallisiert. Es läßt sich über P_2O_5 trocknen, ohne Kristallwasser zu verlieren. Das Salz besteht aus sehr kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zerfließt an der Luft.

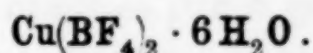
Analyse:

Einwage 0,6172 g; gef. $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,2596 g = 16,28% Mn;

KBF_4 0,4455 g = 49,84% BF_4 .

Berechnet für $\text{Mn}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

Mn 16,32%; BF_4 51,57%; H_2O 32,11%.



Zur Darstellung des Salzes wird Kupferoxyd oder Kupfercarbonat in der Säure gelöst. Die Lösung wird auf dem Wasserbade eingeeengt. Schließlich erstarrt sie beim Abkühlen unter Bildung einer an der Oberfläche eisblumenartig aussehenden Kristallmasse. Das Salz ist sehr zerfließlich und löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol. Beim Stehen über P_2O_5 tritt erst nach längerer Zeit teilweise Abspaltung des Kristallwassers ein. Beim

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 155 (1926), 327.

Trocknen bei wenig erhöhter Temperatur (etwa 40°) wird neben Wasser BF_3 abgegeben.

Analyse:

Einwage 0,6357 g; gef. CuO 0,1475 g = 18,53% Cu ;

KBF_4 0,4486 g = 48,67% BF_4 .

Berechnet für $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Cu 18,39%; BF_4 50,34%; H_2O 31,27%.

$\text{Tl}(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Metallisches Thallium löst sich in der Kälte schwer, in der Wärme lebhafter in der Säure. Aus der sauren Lösung kristallisieren beim Erkalten schöne, farblose bis mehr als zentimeterlange Nadeln, die sich gut umkristallisieren lassen. Das Salz ist nicht merklich hygroskopisch und leicht löslich in Wasser. Beim Trocknen bei erhöhter Temperatur gibt es sein Kristallwasser ohne Zersetzung ab.

Analyse:

Einwage 0,1978 g; verbraucht 12,82 cm³ 0,1-n. Bromlösung = 0,1308 g

Tl = 66,13%;

KBF_4 0,0780 g = 27,23% BF_4 .

0,2907 g Substanz verloren beim Trocknen bei etwa 100° 0,0162 g an Gewicht, entsprechend 5,57% H_2O .

Berechnet für $\text{Tl}(\text{BF}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$:

Tl 66,01%; BF_4 28,16%; H_2O 5,83%.

$\text{Ag}(\text{BF}_4) \cdot \text{AgF} \cdot \text{HF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Silbercarbonat wird in der Säure gelöst, bis die Lösung nur noch schwach sauer ist. Sie wird zweckmäßig im Vakuum bis zu Sirupkonsistenz eingedampft. Beim Abkühlen in Eis erstarrt die Lösung langsam unter Abscheidung farbloser Kristalle, die auf einem Tonteller rasch abgepreßt und über P_2O_5 getrocknet werden. Das Salz ist außerordentlich zerfließlich und leicht löslich. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Calciumnitrat in der Kälte eine Fällung von CaF_2 . Beim Trocknen in der Wärme tritt Zersetzung des Salzes ein. Aber auch bei längerem Stehen über P_2O_5 traten im Exsiccator — ähnlich wie bei dem Hg^{I} -Salz — stets saure Dämpfe auf. Dabei trat Trübung und Zerfall der Kristalle ein. Diese Tatsachen und die Analyse dürften obige Formulierung rechtfertigen.

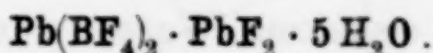
Analyse:

Einwage 0,4996 g; gef. AgCl 0,3328 g = 50,02% Ag ;

KBF_4 0,1320 g = 18,20% BF_4 ; CaF_2 0,0936 g = 9,12% F .

Berechnet für $\text{Ag}(\text{BF}_4) \cdot \text{AgF} \cdot \text{HF} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:

Ag 49,96%; BF_4 20,15%; F 8,80%; H_2O 20,87%.



Zur Darstellung dieses Salzes trägt man Bleicarbonat in die Säure ein, so lange es sich klar löst. Die nötigenfalls filtrierte klare Lösung wird in einer Platinschale auf dem Wasserbade bei 70—80° eingeengt. Beim Erkalten erhält man glänzende zu Büscheln vereinigte Nadeln, die rasch abgesaugt, auf Ton abgepreßt und in den Exsiccator gebracht werden. Das Salz läßt sich weder aus Wasser noch aus Alkohol umkristallisieren, da es durch diese sofort zersetzt wird. Bei erhöhter Temperatur getrocknet zersetzt es sich.

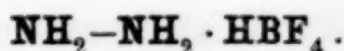
Analyse:

Einwage 0,4675 g: gef. PbSO_4 0,3960 g = 57,87% Pb;
 KBF_4 0,1590 g = 23,46% BF_4 ; CaF_2 0,0519 g = 5,41% F.

Berechnet für $\text{Pb}(\text{BF}_4)_2 \cdot \text{PbF}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$:

Pb 57,84%; BF_4 24,27%; F 5,30%; H_2O 12,59%.

Das Sn(II)-Salz erhält man durch Auflösen von Stannohydroxyd in der Säure und Einengen der Lösung im Vakuum bei 30—40° bis zu Sirupkonsistenz. Bei Kühlung mit Eis entsteht ein weißer Kristallkuchen. Das Stannosalz dürfte ähnlich wie das Ag- bzw. Pb-Salz zusammengesetzt sein. Da die Analysenwerte infolge der außerordentlichen Zerfließlichkeit der Substanz schwankten, wollen wir auf eine diesbezügliche Angabe verzichten.



Zu einer Lösung von Hydrazinhydrat gibt man etwas mehr als die nötige Menge Borfluorwasserstoffsäure, wobei starke Erwärmung eintritt. Man engt auf dem Wasserbade bis zur Kristallbildung ein. Beim Abkühlen erhält man schöne Nadeln. Leicht löslich in Wasser. Nicht hygroskopisch.

Analyse:

0,0575 g Substanz verbrauchten 19,0 cm³ 0,1-n. Bromlösung
 = 0,0133 g N_2 = 23,13% Stickstoff.

0,2644 g Substanz gaben 0,2736 g KBF_4 = 71,36% BF_4 .

Berechnet für $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HBF}_4$:

23,32% N_2 ; 72,46% BF_4 .

Benzoldiazonium-Borfluorid.

Man stumpft unter Kühlung Diazoniumchloridlösung mit Natronlauge ab, gibt dann überschüssige Borfluorwasserstoffsäure zu und läßt eisgekühlt stehen. Nach kurzer Zeit kristallisiert Diazoniumborfluorid in farblosen glänzenden Nadeln aus. Es läßt sich auch durch Diazotierung von borfluorwasserstoffsauerm Anilin erhalten.

Die Verbindung ist in eiskaltem Wasser nur mäßig löslich, nicht hygroskopisch und nicht explosiv. Kleine Mengen in die Flamme gebracht verpuffen nur.

Analyse:

0,2328 g Substanz gaben 31,8 cm³ N₂ (21°, 716 mm) = 14,57% N₂.

0,1929 g Substanz gaben 0,1235 g KBF₄ = 44,14% BF₄.

Berechnet: 14,58% N₂; 45,29% BF₄.

Zusammenfassend läßt sich in Kürze sagen, daß sich die Schwermetall-Borfluoride durch ihre große Löslichkeit, ihre Zerfließlichkeit und ihre Zersetzlichkeit bei erhöhter Temperatur auszeichnen.

Den Alkalisalzen schließen sich Hydrazin- und Diazoniumsalz an, die wasserfrei kristallisieren und nicht hygroskopisch sind; ebenso das nicht hygroskopische Thallium(I)-Salz, das zwar mit einem Molekül Wasser kristallisiert, welches aber durch Trocknen leicht zu entfernen ist.

Eine weitere Gruppe bilden die meisten 2-wertigen Metalle, deren Salze fast alle 6 Moleküle Wasser enthalten. Eine Ausnahme machen die Erdalkalien, bei denen der Wassergehalt vom Magnesium (7H₂O) bis Barium (2H₂O) fällt. Eine dritte Gruppe bilden eine Reihe Metalle, wie Hg(I), Ag, Pb und Sn, deren Salze außerdem Flußsäure, bzw. Fluorid binden können. — Hinsichtlich ihrer Löslichkeit (Zerfließlichkeit), Kristallwassergehalt u. a. erinnern die Borfluoride an die Perchlorate.

München, Anorganisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. November 1926.

Über zwei Formen des Kobalto- β -naphthalinsulfonates.

Von WILHELM BILTZ und ERWIN BIRK.

Mit einer Figur im Text.

Entwässert man das Hexahydrat des Kobalto- β -naphthalinsulfonates im Trockenschranke an der Luft zwischen 130 und 150°, so geht, wie schon früher berichtet,¹⁾ das blaßrosa-farbige Hydrat in das nur wenig tiefer rosa-farbige Anhydrid über, ohne daß dabei eine Formänderung der ursprünglichen Blättchen oder eine sonstige Verwitterungserscheinung augenfällig würde. Das erinnerte um so mehr an ein zeolithisches Verhalten von Hydratwasser,²⁾ als bei der Anlagerung von 6 Molekülen Ammoniak an das Anhydrid ebenfalls eine wesentliche Formänderung ausbleibt. Herr G. F. HÜTTIG, der im Rahmen seiner Untersuchungen über die Tensionen der Hydrate, sich der näheren Prüfung annahm, veranlaßte Herrn F. POHLE im chemischen Universitätslaboratorium zu Jena ein von E. BIRK dargestelltes Präparat, $\text{Co}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, einem isobaren Abbaue zu unterwerfen. Das Ergebnis (Fig. 1) zeigt indessen, daß zwischen dem Hexahydrat und einem Monohydrat ein zweiphasiger, also nicht zeolithischer Bodenkörper besteht, der bei 90° konstant den Wasserdampfdruck von 7,2 mm besitzt; hingegen besteht zwischen dem

¹⁾ E. BIRK und W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1916), 123.

²⁾ Es wurde der Versuch gemacht, über die „äußere Volumenbeständigkeit“ bei diesem Abbaue durch Messung der Dichte des Hexahydrates und des Anhydrids mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit einen Anhalt zu gewinnen, ähnlich, wie das mit Erfolg bei dem Heulandit geschehen war (*Z. anorg. u. allg. Chem.* 150 (1925), 10); scheinbar ergab sich dabei auch wirklich eine Volumgleichheit beider Präparate: Mol.-Vol. von Anhydrid 447, von Hexahydrat 448. Aber beim Heulandit war das mit Quecksilber gefundene Volumen des Hydrates gleich dem mit Petroleum gefundenen, wodurch erwiesen worden war, daß das Quecksilber hinreichend benetzte. Hier ist das keineswegs der Fall; das mit Petroleum gefundene Volumen des Hexahydrates liegt bei 365. Die Benetzung mit Quecksilber ist also unvollkommen, und die Übereinstimmung der beiden oben gegebenen Zahlen hat somit bestenfalls Vergleichswert.

Monohydrat und dem wasserfreien Salz Kontinuität. Auffälligerweise verfärbte sich nun während dieses Abbaues die Substanz mehr und mehr; unterhalb der Zusammensetzung des Monohydrates wurde dies deutlich und der endgültige, entwässerte Bodenkörper war rein blau. Eine Wiederholung des Versuches ergab uns hier denselben Befund, so daß sich also die beiden folgenden Versuchsergebnisse gegenüberstehen:

| Einwage an Hexahydrat ¹⁾ | Abbau | Farbe | Wasser- verlust | gef. % H_2O | ber. % H_2O für $6H_2O$ |
|-------------------------------------|---|-----------------|--------------------|---------------|------------------------------|
| 2,5096 g | direkt bei 130–150° im Trockenschranke etwa 4 Stunden | dunkel- rosa | 0,4633 g | 18,46 | 18,59 |
| 2,4640 g | über das Mono- hydrat etwa 7 Tage bei 90° und 7,2 mm und etwa 1 Tag bei 90–130° | blau | 0,4564 g | 18,52 | 18,59 |

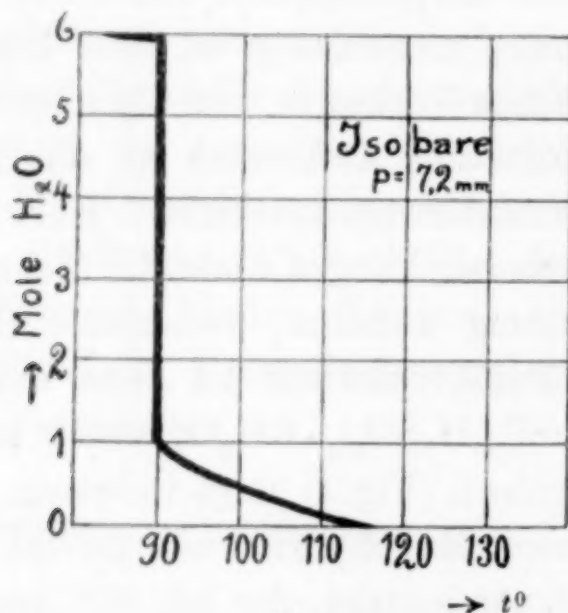


Fig. 1.

Das Kobalto- β -naphtalinsulfonat bildet also eine rosa Form (α), die durch unmittelbaren und schnellen Abbau bei erhöhter Temperatur erhalten wird, und eine blaue Form (β), die durch einen langsamen und indirekten Abbau des Hexahydrates bei niedrigerem Drucke und niedrigerer Temperatur entsteht. Über die kristalloptischen Unterschiede der beiden Formen und die des Hydrates und Ammoniakates berichtet uns Herr G. FREBOLD aus dem hiesigen mineralogischen Institute freundlichst das Folgende:

¹⁾ Eine vollständige Analyse des benutzten Salzes findet sich *Z. anorg. u. allg. Chem.* 153 (1926), 119.

| | Opt. Charakter | Doppelbrechung | Dispersion |
|---|---|--|---------------------------------|
| α -Co(C ₁₀ H ₇ · SO ₃) ₂ | positiv | positiv-zweiachsig, sehr starke Doppelbrechung | stark |
| β -Co(C ₁₀ H ₇ · SO ₃) ₂ | positiv | positiv-zweiachsig, geringe Doppelbrech., sehr kleine Achsenwinkel, fast einachsig | nicht beobachtbar |
| Co(C ₁₀ H ₇ · SO ₃) ₂ · 6 H ₂ O | negativ | negativ-zweiachsig, starke Doppelbrechung | nicht beobachtbar |
| Co(C ₁₀ H ₇ · SO ₃) ₂ · 6 NH ₃ | wegen Mangel einer deutlichen Auslöschungslage nicht zu bestimmen | sehr hohe Doppelbrechung Achsenwilder nicht zu erhalten | Außerordentlich hohe Dispersion |

Übereinstimmend sind alle vier Verbindungen wahrscheinlich rhombisch. Alle zeigen gerade Auslöschung, und die Kristalle des Hexahydrates Spaltbarkeit \parallel der c -Achse.

Die Farbe einer eingeschmolzenen Probe der β -Form wurde beim Erhitzen auf 160—180° rosa, ohne beim Erkalten wieder zurückzugehen.¹⁾ Hiernach und nach den Herstellungsbedingungen muß die α -Form als die beständigere betrachtet werden. Unter wasserfreiem Petroleum ist die β -Form hinreichend haltbar. Es war daher ein Vergleich der Volumina beider Formarten leicht möglich; benutzt wurde zur Dichtebestimmung eine Petroleumfraktion $d_{25} = 0,8021$.

| | Einwage | Verdrängtes Petrol. | d_{25} | Mol.-Vol. |
|-----------------------------|---------|---------------------|----------|-----------|
| α Form ²⁾ | — | — | 1,583 | 299,0 |
| β -Form | 0,9613 | 0,4880 | 1,580 | 299,6 |
| | „ | 0,4884 | 1,579 | 299,7 |
| | „ | 0,4882 | 1,579 | 299,7 |

Früher hatte sich ergeben,³⁾ daß in der Regel die unbeständigere von zwei Formarten die weiträumigere ist. Die Meßgenauigkeit läßt hier eine solche Aussage nicht zu; jedenfalls sind etwaige Unterschiede kleiner als sonst.

Die vorliegenden zwei Formarten des Kobalto- β -naphthalinsulfonates verdienen vielleicht Beachtung im Zusammenhange mit anderen einschlägigen Beobachtungen an einfacheren Kobaltverbin-

¹⁾ Benetzt man das blaue Präparat mit Alkohol, so wird es ebenfalls rosa; doch ist dies wohl eher auf eine Alkoholaddition zurückzuführen, als auf eine Umwandlung.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 153 (1926), 119.

³⁾ E. BIRK und W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1925), 22; W. BILTZ, Nachr. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Math.-phys. Kl. 16. 7. 1926.

dungen, in erster Linie an dem von Herrn A. HANTZSCH¹⁾ aufgefundenen roten und blauen Kobaltoxydhydrat; ferner an dem schwarzen und gelben Kobaltojodid²⁾. Auf die Möglichkeit, daß das wasserfreie Kobaltosulfat in zwei Modifikationen besteht, wiesen wir vor kurzem hin³⁾ und wir verdanken einer Privatmitteilung von Herrn E. MOLES eine Bestätigung dieser Vermutung.

¹⁾ *Z. anorg. Chem.* **73** (1911), 305.

²⁾ E. BIRK und W. BILTZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **128** (1923), 45.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 120 Anm.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Oktober 1926.

Theorie der periodischen Fällung.

Von N. R. DHAR und A. C. CHATTERJI.¹⁾

Obwohl gebänderte Mineralien von der Art des Achates bereits seit sehr langen Zeiten bekannt sind, war doch keine zufriedenstellende Erklärung für die Bildung der periodischen Abscheidungen vorhanden bis zum Jahre 1895, als LIESEGANG²⁾ Ringe von Silberchromat in Gelatine erhielt, die durch klare Zwischenräume getrennt waren, als er versuchte die Bildung tierischer Muskeln nachzuahmen. Wie bei vielen anderen wissenschaftlichen Entdeckungen waren auch bei der Untersuchung periodischer Abscheidungen andere Forscher vor LIESEGANG auf diesem Gebiet tätig gewesen. Bereits 1879 erhielt ORD³⁾ Ringe von Calciumoxalat in Hausenblaségelen und LUPTON⁴⁾ fand Schichten periodischer Abscheidungen in Gelen. Diese ersten Beobachtungen über periodische Abscheidungen fanden nicht die ihnen gebührende Aufmerksamkeit. Es muß LIESEGANG besonders hoch angerechnet werden, daß er sogleich die Wichtigkeit der Erscheinung erkannte und seine Beobachtungen nach verschiedenen Richtungen ausdehnte, sowie auch die nahe Beziehung dieser Erscheinung zur Bildung natürlich vorkommender gebänderter Minerale erfaßte. Seit dieser Zeit ist eine beträchtliche Zahl von Untersuchungen über die Bildung der LIESEGANGSchen Ringe ausgeführt worden und viele Theorien zur Erklärung dieser Erscheinung sind aufgestellt worden.

Bald nach der Entdeckung von LIESEGANG schlug WILHELM OSTWALD⁵⁾ eine Theorie der Erscheinung vor, die sich auf der Übersättigung gründete. Neuerdings hat NOTBOOM⁶⁾ durch mikroskopische

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ Es mag hier festgestellt werden, daß LIESEGANG bei der Veröffentlichung dieser klassischen Untersuchung Schwierigkeiten hatte, und es dauerte ungefähr ein Jahr, bis die Ergebnisse veröffentlicht wurden.

³⁾ The influence of colloids upon cristalline form, London 1879.

⁴⁾ *Nature* 47 (1892), 13.

⁵⁾ *Z. phys. Chem.* 23 (1895), 365.

⁶⁾ *Koll.-Zeitschr.* 32 (1923), 247.

Beobachtungen über das Wachsen der Silberchromatkristalle in Gelatine die Theorie von OSTWALD stützen können. NOTBOOM glaubt, daß die Kerne von Silberchromat den Teilchen des Gels anhaften und dort verbleiben, wo sie entstehen.

FREUNDLICH¹⁾ vertritt gleichfalls die Übersättigungstheorie und meint, daß die Untersuchungen von NOTBOOM und VOLLMER und WEBER²⁾ über Keimbildung als Stütze der OSTWALDschen Theorie dienen können.

In früheren Arbeiten³⁾ haben wir die Unzulänglichkeit der OSTWALDschen Auffassung zur Erklärung der Versuchsergebnisse besprochen. Bei sorgfältiger Betrachtung des Gegenstandes können wir die folgenden Einwände gegen diese Theorie vorbringen, die in Deutschland noch manche Anhänger zu haben scheint:

1. Die Theorie berücksichtigt nicht den Einfluß des Gels, der sicherlich bei der Bestimmung der Bildung periodischer Niederschläge von großer Wichtigkeit ist.

2. Es ist bekannt, daß die Aufhebung der Übersättigung sehr leicht oder ziemlich augenblicklich stattfindet, wenn der übersättigten Lösung Kristallkeime zugesetzt werden. Wiederholt haben wir jedoch beobachtet, daß selbst nach Verlauf von mehreren Tagen keine Kristallisation stattfindet, wenn man wenige Kristalle von Silberchromat dem in der Gelatine aus Silbernitrat und Kaliumchromat gebildeten Silberchromat zusetzt, selbst wenn man heftig schüttelt. Man kann dagegen einwenden, daß in Gegenwart von Gelatine die Geschwindigkeit der Kristallisation von Silberchromat stark vermindert ist, aber wir konnten beobachten, daß in einer übersättigten Lösung von Natriumacetat, die große Mengen von Gelatine enthielt, die Übersättigung fast unmittelbar durch einen kleinen Kristall von Natriumacetat aufgehoben werden kann. Bei diesem Stoff und bei anderen Salzen, die echte übersättigte Lösungen bilden, vermindert die Gegenwart von Gelatine nicht merklich die Aufhebung der Übersättigung.

3. Durch Messung des elektrischen Leitvermögens konnten wir nachweisen, daß das Leitvermögen von Silberchromat in Gelatine viel geringer ist, als sich unter der Annahme errechnet, daß Silberchromat in der Gelatine hauptsächlich in ionisiertem Zustande vor-

¹⁾ Privatmitteilung.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **119** (1926), 277.

³⁾ *Journ. phys. Chem.* **28** (1924), 41; *Koll.-Zeitschr.* **34** (1924), 270; **37** (1925), 2, 89.

handen ist. Wir wissen jedoch, daß das elektrische Leitvermögen einer übersättigten Lösung viel größer ist als das einer gesättigten Lösung desselben Stoffes.

4. Nach der Theorie von OSTWALD ist anzunehmen¹⁾, daß „die Silberchromatmolekeln nicht nur aus dem Gebiet kommen, wo reichliche Kerne vorhanden sind, sondern auch aus der Frontzone, aus welcher Silberchromat rückwärts zu den Kernen diffundiert.“ Wir haben²⁾ zahlreiche Diffusionsversuche mit Silberchromat in Gelatine, Bleijodid in Agar und Bleichromat in Agar ausgeführt, wobei wir jedoch immer beobachteten, daß diese Stoffe nicht in ein reines Gel, oder in Wasser, das man auf das Gel mit diesen Salzen gebracht hat, hineindiffundieren können.

5. Wir haben nachgewiesen, daß das Gesetz von der Konstanz des Löslichkeitsproduktes auf diese weniglöslichen Stoffe nicht anwendbar ist, wenn man sie in Gegenwart von Gelen herstellt.

6. Auch konnten wir beobachten, daß Silberchromat, welches in Gegenwart von Gelatine und überschüssigen Chromationen erzeugt ist, gelbe Farbe besitzt und sich gegen die positive Elektrode bewegt, woraus hervorgeht, daß es ein negativ geladenes Kolloid ist. Silberchromat, das man in Gelatine mit einem Überschuß von Silberionen herstellt, bildet ein rotes, positiv geladenes Sol. Ein ganz ähnliches Verhalten findet man bei Bleichromat und Bleijodid.

7. Wir konnten BROWNSche Bewegung von Silberchromatteilchen in Gelatine beobachten, wenn das Salz durch Reaktion zwischen Silbernitrat und Kaliumchromat hergestellt war. Wir sind demnach überzeugt, daß diese und andere wenig lösliche Stoffe sich im kolloiden Zustand befinden und nicht in übersättigter Lösung.

BRADFORD³⁾ erklärte die Bildung von LIESEGANGS Ringen unter der Annahme, daß der eine der reagierenden gelösten Stoffe von der Schicht des anfänglich gebildeten Niederschlages adsorbiert wird, so daß eine praktisch von diesem Salz freie Zone entsteht, wodurch sich die klaren Zwischenräume zwischen den Schichten sogleich erklären. Durch quantitative Versuche über Adsorption haben wir gezeigt, daß nur eine geringe Adsorption von Silberionen während der Bildung von Silberchromat stattfindet. Chromationen werden dagegen weder von Silberchromat noch von Bleichromat bei deren

¹⁾ FREUNDLICH, Elements of colloid chemistry, S. 189, London 1925.

²⁾ l. c.

³⁾ Biochem. Journ. 10 (1916), 169; 11 (1917), 157; 14 (1920), 29.

Bildung adsorbiert. Es bietet sich daher kein unmittelbarer experimenteller Beweis zugunsten der Theorie von BRADFORD. Ebenso wenig wie bei OSTWALD zieht diese Theorie die wichtige Rolle des Gels bei der Bildung von LIESEGANGS Ringen in Betracht.

Ganz neuerdings hat Wo. OSTWALD¹⁾ eine Theorie der periodischen Fällung entwickelt, die sich auf Diffusionswellen gründet. Diese Theorie ruht auf folgenden Betrachtungen: a) Bei allen Reaktionen, bei denen typische periodische Fällungen auftreten, werden wenigstens drei wichtige Diffusionswellen gebildet und interferieren. Der zugesetzte Elektrolyt diffundiert in das Gel, der gleichmäßig im Gel verteilte gelöste Stoff diffundiert nach außen und der bei der Reaktion entstehende Stoff kann nach beiden Richtungen diffundieren. b) Viele und vielleicht alle typischen periodischen Fällungen gehören im Sinne der Massenwirkung zu den sogenannten unvollständigen Reaktionen. Die Diffusion von Ammoniumhydroxyd in ein Gel mit Magnesiumchlorid wird betrachtet als typisch für eine Reihe von Reaktionen, die LIESEGANGS Ringe liefern. Wo. OSTWALD glaubt, daß Stoffe, die periodische Niederschläge geben, sich in einem Überschuß des anderen Reaktionsproduktes lösen.

Leider werden mehrere Annahmen der Theorie von Wo. OSTWALD durch Versuche nicht gestützt. So haben wir nachgewiesen, daß LIESEGANGS Ringe in Gelatine, Agar, Kieselsäure und Stärke mit fast allen wenig löslichen Stoffen wie: Bleisulfat, Bleichromat, Strontiumsulfat, Bleijodid, Bleichlorid, verschiedenen Ferro- und Ferricyaniden, Silicaten, Arsenaten, Phosphaten, Chromaten, Molybdaten, Sulfiden usw. gebildet werden, die sich nicht in dem anderen Produkt der chemischen Reaktion auflösen. Der Fall des Magnesiumhydroxydes, das sich in dem anderen Produkt der chemischen Reaktion (nämlich Ammoniumchlorid) auflöst und in Gelen LIESEGANGS Ringe bildet, ist ein ganz besonderer, und seine Eigentümlichkeiten finden sich nicht bei einer sehr großen Zahl von wenig löslichen Stoffen, die periodische Niederschläge liefern. Nach unseren Versuchen, bei denen wir Ringe mit fast allen wenig löslichen Stoffen in verschiedenen Medien (Stärke, Gelatine, Agar, Kieselsäure) erhielten, sind wir überzeugt, daß die Bildung der Ringe überhaupt nicht in Verbindung steht mit der Unvollständigkeit der fraglichen Reaktionen.

¹⁾ *Koll.-Zeitschr. (ZSIGMONDY-Festschrift)* **36** (1925), 380.

Die Tatsache, daß Ringe von Magnesiumhydroxyd in Gelatine nicht gebildet werden, wenn das Ammoniumhydroxyd ersetzt wird durch Kalium- oder Natriumhydroxyd, ist von Wo. OSTWALD zugunsten seiner Theorie gedeutet worden; wir konnten jedoch wiederholt beobachten¹⁾, daß bei der Diffusion von Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd in Gelatine das Gel sich verflüssigt infolge der auswählenden Adsorption des OH'-Ions und der Zunahme der Ladungen auf den Teilchen. Wir haben schöne Ringe von Ferrihydroxyd mit klaren Zwischenräumen in verschiedenen Medien erhalten durch die Diffusion von Natriumhydroxyd oder Ammoniumhydroxyd in Gelen mit Ferrichlorid; und es ist bekannt, daß Ferrihydroxyd sich nicht in Ammoniumchlorid löst. Auch Ringe von Co(OH)_2 , Ni(OH)_2 usw. konnten wir durch Diffusion von Natriumhydroxyd erhalten.

In der Theorie von Wo. OSTWALD ist auch der ausgesprochene Einfluß des Gels nicht berücksichtigt worden. Wir glauben daher, daß sich zur Stütze dieser Theorie nicht viele experimentelle Tatsachen anführen lassen.

Vor mehreren Jahren sprach BECHHOLD²⁾ die Ansicht aus, daß LIESEGANGS Ringe gebildet werden, wenn die wenig löslichen Stoffe von dem anderen Produkt der Reaktion gelöst werden, unsere Versuchsergebnisse stützen diese Ansicht jedoch nicht.

Wir werden jetzt einige Beobachtungen von VON WEIMARN³⁾ über Ringbildung mit kolloidalem Gold betrachten. Wiederholt konnten wir beobachten, daß, wenn Glasröhren mit Ringen von Silberchromat in verdünnter Gelatine offen an der Luft stehen blieben, die Seiten des Rohres sich mit Niederschlagsschichten bedeckten, die durch klare Zwischenräume getrennt waren. Ähnliche Ergebnisse erhielt VON WEIMARN mit kolloidalem Gold. Diese Erscheinung wird bedingt durch die Tatsache, daß man bei der Bildung von LIESEGANGS Ringen eine Schicht des Niederschlages erhält, auf die eine Schicht des Sols von demselben Stoff folgt, deren Farbe gewöhnlich von der des Niederschlages abweicht. Bei einer anderen Klasse von LIESEGANGS Ringen erhalten wir eine Schicht des Niederschlages und sodann eine Schicht des Mediums, das ganz oder teilweise von dem wenig löslichen Stoff frei ist. Wenn nun das Wasser verdampft, so schrumpft das Gel, aber die Seiten des Rohres bedecken sich mit

¹⁾ *Journ. phys. Chem.* **29** (1925), 435.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **52** (1905), 185.

³⁾ *Koll.-Zeitschr.* **37** (1925), 78.

dem Niederschlag und dem Sol oder Gel, das praktisch den wenig löslichen Stoff nicht enthält und so bekommen wir abwechselnde Schichten verschiedener Farben.

Bei einigen Fällen periodischer Niederschläge werden diese durch Reaktionen gebildet, bei denen keine Gele vorhanden sind. So werden z. B. bei der Reaktion zwischen gasförmigem Ammoniak und Chlorwasserstoff bisweilen Ringe gebildet. Das ist wahrscheinlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß Ammoniak oder Chlorwasserstoff durch das gebildete Ammoniumchlorid adsorbiert wird. In einer neueren Arbeit hat FISCHER¹⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß periodische Fällungen nur vorkommen bei Salzen, die in ihrer Kristallisationsgeschwindigkeit eine Induktionsperiode zeigen. FISCHER hat beobachtet, daß übersättigte Lösungen von Salzen mit dem Valenzprodukt = 1 beim Impfen und heftigem Schütteln sogleich kristallisieren, wenn auch nur die geringste Übersättigung vorhanden ist. Wenn aber das Valenzprodukt größer als 1 ist, so zeigt sich eine Induktionsperiode für schwach übersättigte Lösungen, in welcher keine Kristallisation erfolgt. Die Versuchsergebnisse von K. P. CHATTERJI und N. R. DHAR²⁾ über die Fällung zahlreicher wenig löslicher Salze stimmen mit den Schlüssen von FISCHER nicht überein. Wir haben gezeigt, daß die Oxalate von Kupfer, Nickel, Zink, Mangan, Ferroeisen, Magnesium, Thorium und Kobalt sowie wenig lösliche Tartrate, Citrate und Fluoride nicht sofort gefällt werden, wenn Lösungen der entsprechenden Metalle und Anionen bei gewöhnlicher Temperatur gemischt werden. Dagegen tritt die Fällung sehr schnell ein, wenn die Reaktionen bei höheren Temperaturen ausgeführt werden. Andererseits werden die Oxalate von Ca, Sr, Ba, Cd, Tl, Ag und Pb unter übereinstimmenden Verhältnissen bei gewöhnlicher Temperatur sofort gefällt. Man findet bei diesen Stoffen keine Induktionsperiode der Fällung, obgleich das Valenzprodukt viel größer als 1 ist. Wir konnten auch LIESEGANGS Ringe mit Silberhalogeniden, Silberjodat usw. erhalten, bei denen das Valenzprodukt gleich 1 ist. Demnach wird der Schluß von FISCHER, daß nur Salze mit einem Valenzprodukt, das größer als 1 ist, LIESEGANGS Ringe bilden, durch die Versuche nicht gestützt. Auch haben wir gezeigt, daß Silberchromat in Gelatine, Bleijodid und Bleichromat in Agar, sowie andere wenig lösliche Stoffe in verschiedenen Gelen als Kolloide

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 311.

²⁾ *Journ. phys. Chem.* **28** (1924), 1009.

vorhanden sind und nicht als übersättigte Lösungen, wie FISCHER angenommen hat.

Neuerdings hat GANGULY¹⁾ einige sehr interessante Ergebnisse über die Peptisation von Silberchromat durch Adsorption von Chromationen in Gegenwart von Gelatine erhalten. Er hat beobachtet, daß beim Mischen von Silbernitrat und Kaliumchromat in äquivalenten Konzentrationen bei Gegenwart kleiner Gelatinemengen zuerst ein sehr verdünntes Sol, dann ein Niederschlag, dann wiederum ein Sol und schließlich ein Niederschlag von Silberchromat mit zunehmenden Mengen von Silbernitrat und Kaliumchromat erhalten werden. Der Bereich, innerhalb dessen Fällung und Peptisation stattfinden, wird enger und enger und schließlich bleibt Silberchromat in peptisierter Form bis zu einer gewissen Grenzkonzentration. Nun haben wir in einer früheren Arbeit bewiesen, daß beim Mischen von Silbernitrat mit äquivalenten Mengen von Kaliumchromat in Gelatine ein Teil des Chromates in freier Form bleibt. Demnach wird in Gegenwart kleiner Mengen von Gelatine ein negativ geladenes Silberchromatsol durch Adsorption von Chromationen und Gelatine erhalten. Wenn aber die Menge des Silberchromates größer wird als die Peptisierungsgrenze, so entsteht ein Niederschlag. In Gegenwart von überschüssiger Gelatine werden große Mengen davon durch Silberchromat adsorbiert, das in ein Sol übergeht, und dieser Vorgang wird erleichtert durch die Adsorption freier Chromationen.

FREUNDLICH²⁾ nimmt an, daß der Hauptfaktor bei der Bildung periodischer Niederschläge die Geschwindigkeit der Keimbildung sei. Es ist von besonderer Bedeutung, daß diese Geschwindigkeit so schnell mit steigender Übersättigung zunimmt. FREUNDLICH hat angenommen, daß Silberchromat in Gelatine in übersättigter Lösung besteht. Wir konnten jedoch aus Versuchen über das Leitvermögen und die Diffusion nachweisen, daß Silberchromat in Gelatine als Kolloid vorhanden ist. Überdies können wir nicht verstehen, wie die neueren Untersuchungen über Keimbildung die Übersättigungstheorie der LIESEGANGSchen Ringe unterstützen sollen. FREUNDLICH³⁾ sagt: „Wir können annehmen, daß der in übersättigter Lösung vorhandene Stoff durch die Kolloidteilchen adsorbiert wird und daß diese Adsorption die Art und Geschwindigkeit der Keimbildung

¹⁾ Privatmitteilung.

²⁾ l. c. S. 188.

³⁾ l. c. S. 190.

stark beeinflußt.“ Die Feststellung scheint ziemlich unbestimmt. Wenn Molekeln von Silberchromat durch Gelatine adsorbiert werden, so erhalten wir wahrscheinlich ein Sol von Silberchromat, das die adsorbierte Gelatine und Silber- sowie Chromationen enthält. Es scheint demnach ziemlich sicher, daß Silberchromat in Gelatine als Sol und nicht als übersättigte Lösung vorhanden ist.

Die Ansicht von FRICKE¹⁾, daß die Bildung periodischer Niederschläge mit Hilfe der Diffusion in allen Einzelheiten erklärt und daß die Bildungsbedingungen vorausgesagt werden können, scheint nicht zufriedenstellend, da sie den spezifischen Einfluß und die Natur der reagierenden Stoffe nicht berücksichtigt.

Die von uns vertretene Theorie nimmt Rücksicht auf die Wirkung des Gels und geht davon aus, daß der wenig lösliche Stoff, etwa Silberchromat, das sich durch Diffusion von Silbernitrat in Kaliumchromat in Gelatine bildet, sich zuerst infolge der Peptisationswirkung des Gels, sowie der Silber- und Chromationen in einem Kolloidzustand befindet. Infolge der starken Konzentration des diffundierenden Elektrolyten bei Beginn ist die Menge des wenig löslichen Stoffes, der gebildet wird, in großem Überschuß gegenüber der Menge, die das Gel in Suspension halten kann, und demnach tritt Koagulation ein. Dieser Vorgang wird noch durch die vorhandenen Elektrolyte erleichtert. Die fortschreitenden Schichten des diffundierenden Elektrolyten treffen auf frische Mengen von Kaliumchromat und erzeugen Silberchromat zuerst in kolloider Lösung. Dies kolloide Silberchromat wird allmählich koaguliert und adsorbiert durch das feste Silberchromat, das sich bereits gebildet hat, und schlägt sich auf diesem nieder, so daß eine Verstärkung eintritt. Das feste Silberchromat ist zuerst von gelatinöser Natur, hat eine große Oberfläche und starkes Adsorptionsvermögen. Auf die geschilderte Weise wird eine Schicht in der Nähe des festen Stoffes frei von Silberchromatsol, das die bei seiner Bildung verbrauchten Chromationen mit fortführt. Das diffundierende Silbernitrat geht durch diese Schicht, die praktisch frei von Chromationen ist und kommt in Berührung mit einer weiteren Schicht von Kaliumchromat. Zuerst bildet es eine Schicht von kolloidalem Silberchromat, die nicht mehr von dem bereits gebildeten Silberchromat koaguliert und adsorbiert werden kann, da die Grenze der Adsorption bereits erreicht ist. Tritt dies ein, so wird das fortdauernd erzeugte Silberchromat selbst koaguliert, wobei sich ein weiterer Ring

¹⁾ *Z. phys. Chem.* **107** (1923), 41.

von festem Stoff bildet, weil die Konzentration allmählich über die Grenze angewachsen ist, die das Gel in Suspension halten kann. Der Vorgang wiederholt sich mehrfach und wir erhalten eine Reihe von Ringen, die durch klare und praktisch von dem schwer löslichen Stoff freie Zwischenräume getrennt sind. Durch quantitative Versuche haben wir nachgewiesen, daß die Sole von Silberchromat und Bleichromat von ihren frisch hergestellten Niederschlägen reichlich adsorbiert werden.

Diese Erklärung scheint nur in den Fällen zufriedenstellend, wo das Kolloid von seinem eigenen Niederschlag adsorbiert und koaguliert wird; in den Fällen aber, wo eine Koagulation in Gegenwart des betreffenden festen Stoffes nicht stattfinden kann, wird die Erklärung verwickelter. In diesen Fällen ist es wahrscheinlich, daß das zweite Produkt der Reaktion, z. B. Kaliumchlorid, das sich bei der Wechselwirkung von Quecksilberchlorid und Kaliumjodid bildet, eine wichtige Rolle bei der Koagulation spielt. Mercurichlorid diffundiert in das kaliumjodidhaltige Agargel unter Bildung von Mercurijodid, das zuerst in kolloider Form auftritt, dann aber allmählich koaguliert wird, wenn seine Konzentration so groß wird, daß es nicht mehr im peptisierten Zustande bleiben kann; dieser Vorgang wird erleichtert durch die Gegenwart von Kaliumchlorid. Das gefällte Mercurijodid adsorbiert Kaliumchlorid, das zweite Produkt der Reaktion, aus der dem Mercurijodid anliegenden Schicht, wo es sich gebildet hat durch Einwirkung der vorrückenden Schicht von Quecksilberchlorid mit einer frischen Menge von Kaliumjodid. Dementsprechend enthält die diesem Niederschlag benachbarte Schicht viel weniger Kaliumchlorid, das Fällungsmittel, und daher kann eine Schicht von Mercurijodid in peptisierter Form auftreten, ohne daß Koagulation stattfindet. Der diffundierende Elektrolyt, nämlich Mercurichlorid, geht durch diese Schicht hindurch und reagiert mit einer frischen Schicht von Kaliumjodid. Da eine Grenze für das Adsorptionsvermögen des gefällten Quecksilberjodides vorhanden ist, so hört die Adsorption des Kaliumchlorides durch das gebildete Quecksilberjodid nach einer bestimmten Zeit auf. Wenn dies eintritt, so bleibt Kaliumchlorid, das fortdauernd als zweites Produkt der Reaktion gebildet wird, am Orte seiner Bildung bestehen und übt einen koagulierenden Einfluß auf das peptisierte Mercurijodid aus, das gleichzeitig mit ihm entstanden ist. Demnach wird Mercurijodid alsbald koaguliert, so daß eine Schicht von koagulierte und gefälltem Mercurijodid gebildet wird. Der geschilderte Vorgang wiederholt sich und so erhalten wir

eine Schicht von koaguliertem Mercurijodid, auf die eine Zone von kolloidem Mercurijodid folgt usw. Dieser Fall ist grundsätzlich von dem früher besprochenen verschieden.

Die hier mitgeteilte Auffassung kann die beiden verschiedenen Klassen von LIESEGANGschen Ringen, die man bei den Untersuchungen erhalten hat, befriedigend erklären. Bei der einen Art folgt auf eine Schicht des Niederschlages eine Zone, die praktisch frei ist von der wenig löslichen Substanz, und in diesen Fällen ist es wahrscheinlich, daß der Niederschlag sein eigenes Sol adsorbieren und koagulieren kann. Die zweite Art von Ringen besteht aus abwechselnden Schichten oder Banden verschiedener Farbe, die praktisch in zwei aufeinander folgenden Schichten dieselbe Menge des wenig löslichen Stoffes enthalten. In diesem Falle entstehen die Ringe aus einer Schicht des koagulierten Sols, auf die eine Schicht des peptisierten Sols folgt.

Bei Mercurijodidringen in Agar, die erzeugt werden durch Einwirkung von Mercurichlorid und Kaliumjodid, erhält man abwechselnde Banden von roten und gelben Schichten. Die roten Schichten bestehen aus koaguliertem Mercurijodid, das schließlich in schönen Nadeln kristallisiert ist, während die gelben Banden aus peptisiertem Mercurijodid bestehen.

Bei der ersten Art der LIESEGANGschen Ringe bestehen diese gewöhnlich aus gefällttem und koaguliertem festen Stoff, der nach Verlauf hinreichender Zeit kristallinisch werden kann, während die klaren Zwischenräume entweder nichts oder etwas nichtadsorbiertes Sol enthalten. Bei der zweiten Art von Ringen folgt auf die gefällte und koagulierte Substanz, die den Ring bildet, eine Schicht desselben Stoffes in peptisierter Form. Um ein Sol zu koagulieren, ist eine große Menge des betreffenden festen Niederschlages erforderlich, weil es sich um eine reine Adsorptionerscheinung handelt, die bestimmt wird durch die wirksame Oberfläche des festen Stoffes. Im Gegensatz dazu sind zur Aufhebung der Übersättigung einer gewöhnlichen Lösung nur Spuren des festen Stoffes erforderlich, die ausreichen, die entsprechenden Keime zu erzeugen.

Tatsächlich konnten wir beobachten, daß zur Koagulation eines durch Gelatine peptisierten Silberchromates eine große Menge von Silberchromat erforderlich ist, während Spuren dieses Stoffes ausgereicht haben würden, wenn das Silberchromat in Form einer übersättigten Lösung vorhanden gewesen wäre. Dies ist der Unterschied zwischen der von uns vertretenen Anschauung und der Übersättigungs-

theorie von OSTWALD; und wir dürfen wohl sagen, daß sich unsere Theorie in besserer Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen befindet.

LIESEGANG, HATSCHEK, DE WHALLEY und andere waren in der Lage, ein zweites System von Streifen in einem Gel herzustellen, das bereits Streifen enthielt. Diese Ergebnisse sind von HATSCHEK dazu benutzt worden, die Übersättigungstheorie von OSTWALD zu widerlegen, worauf bereits aufmerksam gemacht wurde.

Diese Beobachtungen der soeben genannten Forscher lassen sich aber auf Grund unserer Theorie sehr leicht erklären.

Wenn man Silbernitrat in eine Gelatine mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat diffundieren läßt, die sich in einem Reagenzglas befindet, so bildet sich zuerst ein Niederschlag von Silberchromat. Wenn das Silbernitrat diffundiert, so bleibt das in der benachbarten Zone gebildete Silberchromat in peptisierter Form und dieses peptisierte Sol wird nach unserer Theorie zum Teil, oder ganz ähnlich adsorbiert, oder koaguliert durch den bereits am oberen Ende der Gelatine gebildeten starken Niederschlag von Silberchromat, und wir erhalten demnach einen Raum, der gänzlich oder teilweise frei ist von Silberchromat in der Umgebung der Niederschlagsschicht. Dieser Vorgang wiederholt sich und liefert Ringe, die durch klare Zwischenräume getrennt sind.

Wie bereits betont wurde, wird ein Sol von Silberchromat nicht merklich koaguliert durch einen oder zwei Kristalle von Silberchromat; vielmehr ist eine ziemlich große Menge von festem Silberchromat erforderlich, um das Sol zu adsorbieren und zu koagulieren; demnach konnte LIESEGANG ein zweites System von Ringen erhalten, wenn bereits eine primäre Schichtung vorhanden war, weil das Gemisch aus Gelatine und Chromat wiederum peptisiertes Silberchromat bilden konnte, das seinerseits durch gefälltes Silberchromat adsorbiert und koaguliert wurde. Ein zweites System von Ringen ist nach unserer Theorie nur dann möglich, wenn das System vollkommen frei ist von Chromation oder Silberchromatsol. Genau dieselbe Erklärung kann gegeben werden für die Versuche von HATSCHEK und DE WHALLEY. Die Existenz einiger Kristalle von Bleichromat oder Bleijodid sollte nach unserer Theorie die Bildung der LIESEGANGSchen Ringe durchaus nicht stören, weil der Betrag der Adsorption des Sols durch einige Kristalle des festen Stoffes nur sehr gering ist. Es muß hier betont werden, daß die durch einen Niederschlag bei seiner Bildung

adsorbierte Stoffmenge viel größer ist als bei einem bereits fertig gebildeten Niederschlag. Dieser Faktor ist von großer Wichtigkeit bei der Bildung von LIESEGANGS Ringen, weil die Adsorption des Sols durch Niederschläge während ihrer Bildung erfolgt und nicht durch bereits früher gebildete Niederschläge, die nur sehr geringes Adsorptionsvermögen besitzen. Infolgedessen konnte HATSCHER LIESEGANGS Ringe in einem System erhalten, in dem Kristalle von Bleijodid bereits vorhanden waren. In ähnlicher Weise erhielt DE WHALLEY ein zweites Ringsystem von Bleichromat in Agar, das bereits ein feines System von Schichten derselben Verbindung enthielt.

BRADFORD¹⁾ hat gezeigt, daß die Bildung von Ringen gewöhnlich lange aufhört, bevor der Boden des Rohres erreicht ist. Da der diffundierende Elektrolyt gewöhnlich sehr stark ist, so kann nach seiner Meinung diese Wirkung nur darauf zurückgeführt werden, daß der im Gel gelöste Stoff aus den unteren Teilen des Rohres herausdiffundiert ist. Auch diese Tatsache steht im Gegensatz zu den Folgerungen aus der Übersättigungstheorie, daß die Diffusion des im Gel gelösten Stoffes zu vernachlässigen ist. BRADFORD vertritt die Meinung, daß „der im Gel gelöste Stoff bei der Ringbildung stärker wirksam ist“, wenn eine Konzentrationsänderung der reagierenden Stoffe hervorgerufen wird.

Für diesen Schluß von BRADFORD²⁾ scheint keine ausreichende Berechtigung zu bestehen, da oft beobachtet worden ist, daß eine Änderung in der Konzentration des diffundierenden Elektrolyten einen ebenso großen Einfluß auf die Bildung der Ringe hervorruft, wie eine Konzentrationsänderung des anderen Elektrolyten. Das wenig lösliche Salz befindet sich zuerst im peptisierten Zustand und die Ringe werden hervorgerufen durch seine Koagulation infolge verschiedener Einflüsse, deren einer die Fällungswirkung der vorhandenen Elektrolyte ist. Demnach wird der Elektrolyt, der einen ausgesprochenen Einfluß auf die Koagulation des Sols der wenig löslichen Substanz ausübt, natürlicherweise einen stärkeren Einfluß auf den Charakter der erzeugten Ringe besitzen als der andere. Beim Silberchromat wurde gefunden, daß Silbernitrat eine stärkere Koagulation hervorruft als Kaliumchromat. Demnach wird eine Änderung in der Konzentration von Silbernitrat wirksamer sein als eine Ände-

¹⁾ *Biochem. Journ.* **14** (1920), 29.

²⁾ *Biochem. Journ.* **10** (1916), 119.

rung in der Stärke des anderen Elektrolyten. Für die Ringe von Bleijodid in Agar-Agar, die durch Wechselwirkung von Bleinitrat und Kaliumjodid erhalten werden, wurde gefunden, daß Kaliumjodid bei der Erzeugung einer Koagulation des peptisierten Sols von Bleijodid wirksamer ist als die Bleinitratlösung. Demnach wird bei der Erzeugung dieser Ringe eine Änderung in der Konzentration von Kaliumjodid, einerlei ob es nun von oben diffundiert oder gleichmäßig im Gel verteilt ist, einen ausgesprochenen Einfluß besitzen, als eine Änderung in der Stärke des anderen Elektrolyten, Bleinitrat. Mit anderen Worten, die Wirkung einer Konzentrationsänderung eines der reagierenden Elektrolyten hängt nicht davon ab, ob er von oben hineindiffundiert oder im Gel verteilt ist, sondern von seinem Vermögen, das Sol der fraglichen wenig löslichen Substanz zu koagulieren.

BRADFORD¹⁾ sagt ferner: „Nur Niederschläge mit großen spezifischen Oberflächen bilden Banden. Dieser Faktor wird beeinflusst durch solche Bedingungen, wie Reaktionsmedien und Gegenwart von Ionen. Indem man die spezifische Oberfläche verändert, kann eine gegebene Substanz in Bandenform erhalten werden oder nicht; so kann man durch Erhöhung der Dispersität von Silberchromat oder Silberbichromat schöne Banden dieser beiden Stoffe in Agar erhalten, während sie in diesem Medium gewöhnlich keine Banden bilden.“ Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß Niederschläge mit großer spezifischer Oberfläche ihre eigenen Sole merklich adsorbieren und koagulieren können.

Aus einer Prüfung der Goldzahlen von ZSIGMONDY sollten wir erwarten, daß die Bildung von Ringen am besten in Gelatine und am wenigsten gut in Kieselsäure erfolgt. Dieser Schluß kann aber durch unsere Versuche nicht bestätigt werden, da viele wenig lösliche Stoffe in Kieselsäure Ringbildung zeigen und manche von ihnen sogar in diesem Medium bessere Ringe liefern als in Gelatine. So erhält man z. B. mit Bleichlorid sehr schöne Ringe in Kieselsäure, während unter denselben Verhältnissen in Gelatine nur unregelmäßige Ringe erzeugt werden.

Wenn das Gel nur einen geringen peptisierenden Einfluß oder gar keinen Einfluß auf das wenig lösliche Salz ausübt, so müßte es schwierig sein, Ringe des wenig löslichen Stoffes in diesem Medium zu erhalten. Bleichromat oder Silberchromat werden durch Kiesel-

¹⁾ *Biochem. Journ.* **14** (1920), 474.

säuregel kaum peptisiert, und das ist die Ursache dafür, daß von diesen beiden Stoffen in Kieselsäuregel nicht leicht die Liesegangringe erhalten werden können. Kupferchromat und Quecksilberjodid dagegen werden durch Kieselsäure peptisiert, und man hat daher auch von ihnen in Kieselsäure Ringe erhalten. Im Hinblick hierauf muß betont werden, daß das Peptisationsvermögen von Kieselsäure beim Kupferchromat ausgesprochener ist als beim Mercurijodid. Wir haben beobachtet, daß ein Sol von Mercurijodid in Kieselsäure oder in Agar durch Elektrolyte wie Kaliumnitrat, Natriumnitrat usw. leichter koaguliert wird als die Sole von Kupferchromat; dies ist wahrscheinlich der Grund dafür, daß Mercurijodid in Agar Liesegangringe der zweiten Art bildet, bei denen auf eine rote kristallisierte Schicht von Mercurijodid eine gelbe peptisierte Schicht desselben Stoffes folgt. In einigen Fällen ist die Farbe des peptisierten Mercurijodides weißlich. Wiederholt haben wir beobachtet, daß gelbe oder weißliche Sole von Mercurijodid, die durch Gelatine, Agar oder Kieselsäure peptisiert waren, im Licht koagulieren und in rotes kristallisiertes Mercurijodid übergangen. Wir haben auch gefunden, daß Liesegangringe von Mercurijodid in Agar, die gewöhnlich aus abwechselnden Banden von roter und gelber Farbe bestehen (wobei den roten Banden kristallisiertes Mercurijodid, den gelben Banden aber ein Sol desselben Stoffes entspricht), im Sonnenlicht nach kurzer Zeit so verändert werden, daß die gelben Schichten durch rote Schichten ersetzt werden, weil bei der Belichtung das gelbe Mercurijodidsol in den kristallisierten Zustand übergeht und daß zwischen zwei Ringen ein klarer Zwischenraum entsteht. Es werden also im direkten Sonnenlicht die gewöhnlichen LIESEGANG'schen Ringe in Agar, die aus roten und gelben Schichten bestehen, verwandelt in rote Schichten von kristallisiertem Mercurijodid, die getrennt sind durch klare Zwischenräume, welche kein Mercurijodid enthalten.

Es ist auch von Interesse festzustellen, daß sehr leicht Ringe von Bleisulfat in Gelatine zu erhalten sind, während wir in keinem der von uns benutzten Gele Ringe von Bariumsulfat erzeugen konnten. Dieser Unterschied im Verhalten der beiden Sulfate läßt sich erklären, wenn man den peptisierenden Einfluß der Gele berücksichtigt. Man hat durch Versuche gefunden, daß Bleisulfat durch Gelatine leicht peptisiert wird, während Bariumsulfat durch keines der Gele peptisiert werden konnte. Demnach ist es schwierig, Ringe von Bariumsulfat zu erhalten, während das durch Gelatine peptisierbare Bleisulfat leicht Ringe liefert.

Wenn andererseits ein gewisses Schutzkolloid eine sehr starke Peptisationswirkung auf ein wenig lösliches Salz ausübt, und ein peptisiertes Sol dieses Salz nicht durch einen der reagierenden Stoffe koaguliert werden kann, so sollten die Liesegangringe nicht leicht zu erhalten sein, ganz ebenso, wie Ringe von Bleichromat in Gelatine durch Einwirkung von Kaliumchromat auf Bleinitrat nur schwierig hergestellt werden können. In diesem Falle konnte experimentell gezeigt werden, daß ein Sol von Bleichromat in Gelatine weder durch einen Überschuß von Kaliumchromat noch von Bleinitrat koaguliert werden kann. Mit anderen Worten, die Gelatine übt eine so starke Peptisationswirkung auf Bleichromat aus, daß ein Überschuß eines der reagierenden Stoffe nicht imstande ist, das gebildete Sol zu koagulieren. Infolgedessen ist in diesem Fall Ringbildung gleichfalls nur schwierig zu erzielen.

Wir hoffen demnach einen Fall aufgezeigt zu haben, der erkennen läßt, daß unsere Theorie auf festeren Füßen steht und durch die Tatsachen besser gestützt wird, als die anderen Theorien über diesen Gegenstand. Unsere Theorie kann auch voraussagen, daß diejenigen frisch hergestellten Niederschläge, die ihre eigenen Sole adsorbieren können, LIESEGANGS Ringe der ersten Art liefern, bei denen zwei aufeinander folgende Ringe durch einen mehr oder weniger klaren Zwischenraum getrennt werden, während Stoffe, die ihre eigenen Sole nicht adsorbieren, LIESEGANGS Ringe der zweiten Art liefern sollten, die aus abwechselnden Schichten verschiedener Farbe bestehen.

Zusammenfassung.

1. Versuche über das Leitvermögen und die Diffusion zeigen, daß Silberchromat in Gelatine als Kolloid und nicht als übersättigte Lösung vorhanden ist. Auch Bleichlorid, Bleijodid, Bleichromat usw. in Agar und andere wenig lösliche Stoffe in verschiedenen Gelen befinden sich im Kolloidzustand und nicht in Form einer übersättigten Lösung.

2. Die Unzulänglichkeit der Theorien von BRADFORD, WILHELM OSTWALD, WO. OSTWALD und FISCHER über die Bildung periodischer Niederschläge ist nachgewiesen worden.

3. Wenn Silberchromat in Gelatine in übersättigter Lösung vorhanden wäre, so müßten einige Kristalle von festem Silberchromat ausreichen, um die Übersättigung aufzuheben; die Versuche zeigen

aber, daß eine große Menge Silberchromat erforderlich ist, um das Sol des Silberchromates in Gelatine zu koagulieren.

4. Der wichtigste Gedanke unserer Theorie der periodischen Fällung ist der, daß periodische Niederschläge gebildet werden durch die Koagulation eines peptisierten Sols und daß die koagulierte Masse bei ihrer Bildung und nach ihrer Ausfällung das Sol desselben Stoffes aus den benachbarten Schichten adsorbiert und völlig oder teilweise koaguliert. Zugunsten dieser Theorie sprechen zahlreiche Versuchsergebnisse.

Allahabad, Allahabad University, Chemisches Laboratorium.

Lucknow, University, Chemisches Laboratorium.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. August 1926.

Die elektrolytische Verarbeitung von Messingabfällen in salzsaurer Lösung.

Von W. W. STENDER.

Mit 6 Figuren im Text und einer Tafel.

Nach dem Weltkrieg stellte sich die Frage der Aufarbeitung von verunreinigtem Messing und Kupferabfällen besonders akut in den Vordergrund. Es sollten reine Metalle, wenigstens das Kupfer, rein wiedergewonnen werden. Und dieser Regenerierungsprozeß wurde in den ersten Nachkriegsjahren für die wieder auflebende Kupferindustrie Rußlands besonders wichtig, da die Hüttenwerke eine längere Zeit zu ihrer Wiederherstellung brauchten. Da die Messingabfälle durch Bronze, Eisen, Blei, Aluminium usw. stark verunreinigt waren, kam nur die elektrolytische Raffination in Frage und zwar wurde dieses Problem auf dem staatlichen Kupferwerk „Krassny Wiborgez“ vorm. ROSENKRANZ zunächst 1923 derart entschieden, daß die Messingabfälle, aus einem Flammenofen, ohne besondere metallurgische Raffination zu Anoden gegossen und in die gewöhnlichen elektrolytischen Kupferbäder übertragen wurden. Es stellten sich diesem Prozeß mancherlei Schwierigkeiten entgegen:

Wie bekannt, verläuft die Elektrolyse von Messing in schwefelsaurer Lösung derart, daß auf der Anode all die 100% der Legierung gelöst werden, auf der Kathode hingegen werden bei den herrschenden Spannungsverhältnissen bloß 65—75% (in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammenstellung des Messings) Kupfer aus der Anode und 35—25% aus der Lösung abgeschieden; sobald die Lösung an Kupferionen verarmt, tritt Wasserstoffbildung ein; um dieses zu verhüten, muß dafür gesorgt werden, daß dem Elektrolyten dauernd oder periodisch das Kupfer in gelöstem Zustand beigelegt wird. Andererseits häufen sich das Zink und die Verunreinigungen des Messings in der Lösung an und das Zinksulfat muß periodisch entfernt und weiter verarbeitet werden.

Die kritische Kupferkonzentration, bei welcher die Wasserstoffbildung eintritt, ist von der Stromdichte, Temperatur, Acidität, Rühr-

geschwindigkeit und von den Verunreinigungen des Elektrolyten abhängig.

Die Kurven der Fig. 1 veranschaulichen die Abhängigkeit, gemessen bei normalen Verhältnissen einer technischen Messingwanne, d. h. bei etwa 3% Zn in der Lösung und einer Rührgeschwindigkeit, bei welcher der Rauminhalt einer Wanne in 3 Stunden erneuert wurde.

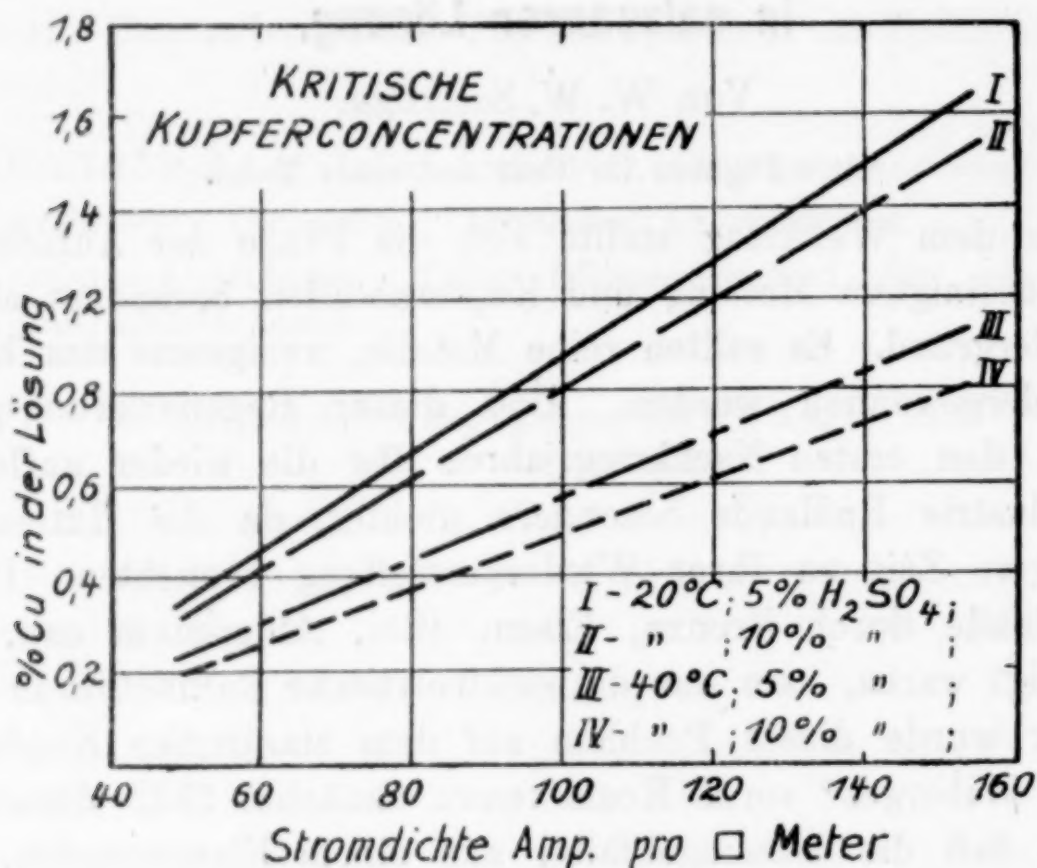


Fig. 1.

Die Schwierigkeiten des technischen Betriebes konzentrierten sich in zwei Punkten:

1. es mußte ein Kupfermaterial geschaffen werden, welches leicht in schwefelsaure Lösung gebracht werden könnte;
2. handelte es sich darum, das Zink besser zu verwerten, da das unreine Zinksulfat nicht genügenden Absatz hatte.

Vielerlei Hilfsprozesse wurden zur Lösung der ersten Frage vorgeschlagen:

- a) Granulation von Rotkupfer und weitere Auflösung in H_2SO_4 bei Luftdurchblasen — schwieriger Prozeß mit Verlust von SO_2 .
- b) Elektrolyse mit Diaphragma: in dem Anodenraum Auflösung von Rotkupfer, in dem Kathodenraum Entkupferung des verbrauchten Elektrolyten — ein hübscher Prozeß, welcher aber an der Diaphragmenfrage scheiterte.

c) Elektrolyse des Messings in Na_2SO_4 - oder NaCl -Lösung mit Ausbringung von Hydroxyden des Kupfers und des Zinks; weiterhin sollten die Hydroxyde mit dem verbrauchten schwefelsauren Elektrolyten behandelt werden, welcher bei richtigen Mengenverhältnissen das $\text{Zn}(\text{OH})_2$ selektiv lösen und somit mit ZnSO_4 anreichern sollte, welches dann aus neutraler Lösung leicht und einfach kristallisiert werden konnte; das $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sollte mit frischer Schwefelsäure gelöst und zur Elektrolytanreicherung gebraucht werden. Dieses elegante Verfahren wurde von W. P. ILJINSKY in Zusammenarbeit mit A. A. FEHRMANN ausgearbeitet, konnte aber praktisch nicht verwendet werden, weil es sich um die Filtration oder Zentrifugieren von kolloidalen Stoffen handelte.

d) Elektrolyse des Messings in schwefelsaurer Lösung bei hoher Stromdichte und einer minimalen Kupferionenkonzentration. An der Kathode schied sich neben dem Kupfer Wasserstoff ab, dadurch wurde das Kupfer in fein verteilter Pulverform abgeschieden und fiel zu Boden; das Zink sammelte sich in der Lösung. Das erhaltene Kupferpulver wurde in einem Ofen oxydiert und dann in H_2SO_4 aufgelöst. Der Prozeß forderte einen sehr hohen Energieaufwand von 2,25 kW-Stdn. pro Kilogramm; die Stromausbeute betrug bloß etwa 50%. Eine Zeitlang wurde dieses Verfahren, da es keine besondere Apparatur erforderte, betrieben, wurde aber später durch ein anderes, weit überlegeneres, welches das eigentliche Thema dieses Artikels ausmacht, ersetzt.

Wie gesagt, es mußte dem Werk in der schwierigen Lage in kurzer Zeit geholfen werden.

Als Resultat einiger Betrachtungen über das Abscheiden des Kupfers in Pulverform mit möglichst kleinem Energieaufwand wurden von dem Verfasser in Zusammenarbeit mit Herrn N. P. FEDOTJEFF Versuche angestellt, das Messing in salzsaurer Lösung elektrolytisch zu zersetzen.

Als Anode diente eine Messingplatte (67% Cu, 33% Zn), als Kathode eine Rotkupferplatte gleicher Größe; bei der Stromdichte von 150 A/m^2 und normaler Temperatur stellte sich die Spannungsdifferenz von 0,40—1,00 Volt, in Abhängigkeit von der Veränderung des Elektrolyten, ein. Die Anode wurde gleichmäßig gelöst; auf der Kathode wurde das Kupfer in Form eines lockeren, schwammartigen Niederschlags, welcher leicht abriß und zu Boden fiel, niedergeschlagen; außer dem Kupfer wurde auf der Kathode prozentual so viel Wasserstoff abgeschieden, als es dem Zink in der Anode ent-

sprach. Die anfängliche Konzentration der Lösung entsprach 9 bis 12% HCl; während der Elektrolyse ging das Zink in Lösung und bildete eine Chlorzinklösung; die Konzentration von Cu(Oxydulsalz) variierte in den Grenzen von 0,15–0,50% und stieg erst dann, wenn die Lösung schwach sauer wurde. Fig. 2 veranschaulicht diese Abhängigkeiten.

Die Elektrolyse konnte ohne weitere Schwierigkeiten bis auf 1,0% HCl-Konzentration geführt werden, d. h. die Salzsäure konnte bis auf etwa 90% ausgenutzt werden. Die Stromausbeute wurde im Mittel auf 59% bemessen, während sie theoretisch etwa 67%

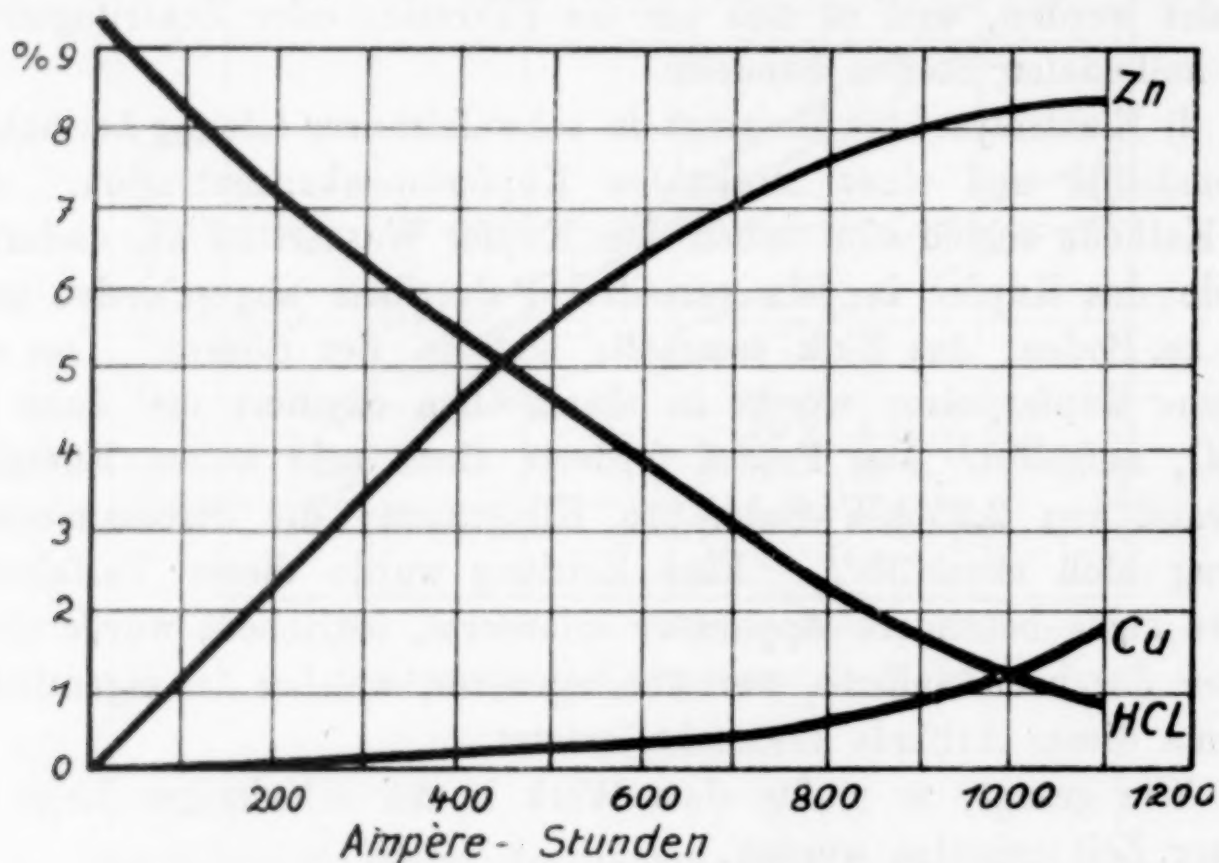


Fig. 2.

ausmachen sollte; der Unterschied ($100 - \frac{59}{67} \cdot 100 = 12\%$) ist dadurch erklärlich, daß: 1. ein gewisser Teil der Kupferionen, durch die Oxydation mit dem Sauerstoff der Luft und der Lösung, in Oxydform vorhanden ist; 2. eine gewisse Menge von Strom dazu notwendig ist, um anfänglich das Kupfer in Lösung zu bringen. Da die Elektrolyse in Kupferchlorür-lösung (Oxydulform) verläuft, stellt sich der Energieverbrauch bei der obengenannten mittleren Stromausbeute von 59% und der mittleren Spannung von 0,70 Volt auf 0,50 kW-Std. pro Kilogramm, d. h. auf 4,5 mal weniger, als bei der obengenannten Elektrolyse in schwefelsaurer Lösung.

Außerdem hatte das salzsaure Verfahren den großen Vorzug, daß das Zink in Zinkchlorid umgesetzt wurde, welches einen großen Absatz für das Tränken von Eisenbahnschwellen finden konnte.

Somit waren die beiden Hauptfragen des Betriebes in der Hauptsache gelöst; das pulverige Kupfer konnte leicht oxydiert werden, das erhaltene Kupferoxyd löste sich leicht in Schwefelsäure und konnte für das Regenerieren des Elektrolyten der Hauptelektrolyse gebraucht werden. Weil dort Messing von etwa 75—80% Cu verarbeitet wurde, mußte die Salzsäureelektrolyse etwa 20—25%

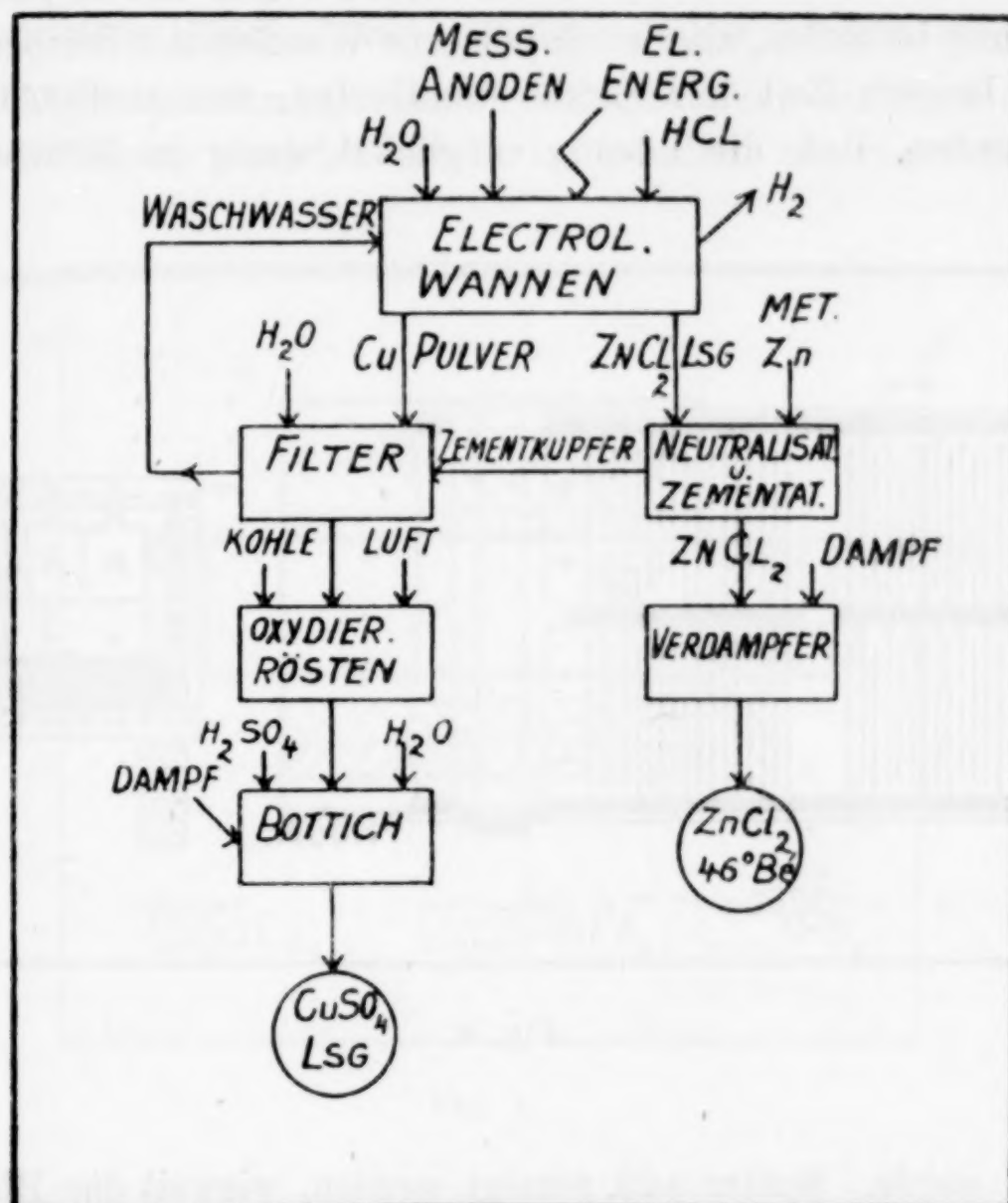


Fig. 3.

von all dem gewonnenen Kupfer als Halbfabrikat liefern; in den gleichen Verhältnissen stellte sich die Sache auch bei dem Zink, welches also auf 20—25% in Chlorid, 75—80% in Sulfatform hergestellt werden sollte.

Das Verfahren ist von den Erfindern bei dem Patentamt am 6. Mai 1924 unter der Nr. 78126 angemeldet worden.

Die salzsaure Messingelektrolyse ist auf dem obengenannten Werk praktisch ausgeführt worden und liefert etwa 15—20 t Kupfer in Pulverform monatlich. Alle die obengenannten Zahlen haben sich in Wirklichkeit bewährt.

Bevor wir zu einer theoretischen Betrachtung übergehen, sollen einige Erfahrungen aus dem praktischen Betrieb des Verfahrens ermittelt werden.

Zunächst die Fragen der Apparatur. Stark salzsaure Lösungen kommen nur in den elektrolytischen Wannen in Betracht. Hier wurde als das Beste eine Eisenbetonkonstruktion mit Asphaltinnen- auskleidung befunden, aber auch hölzerne Wannen mit Bleibekleidung konnten längere Zeit der Säure standhalten, nur mußte dafür gesorgt werden, daß die Lösung möglichst wenig in Rührbewegung

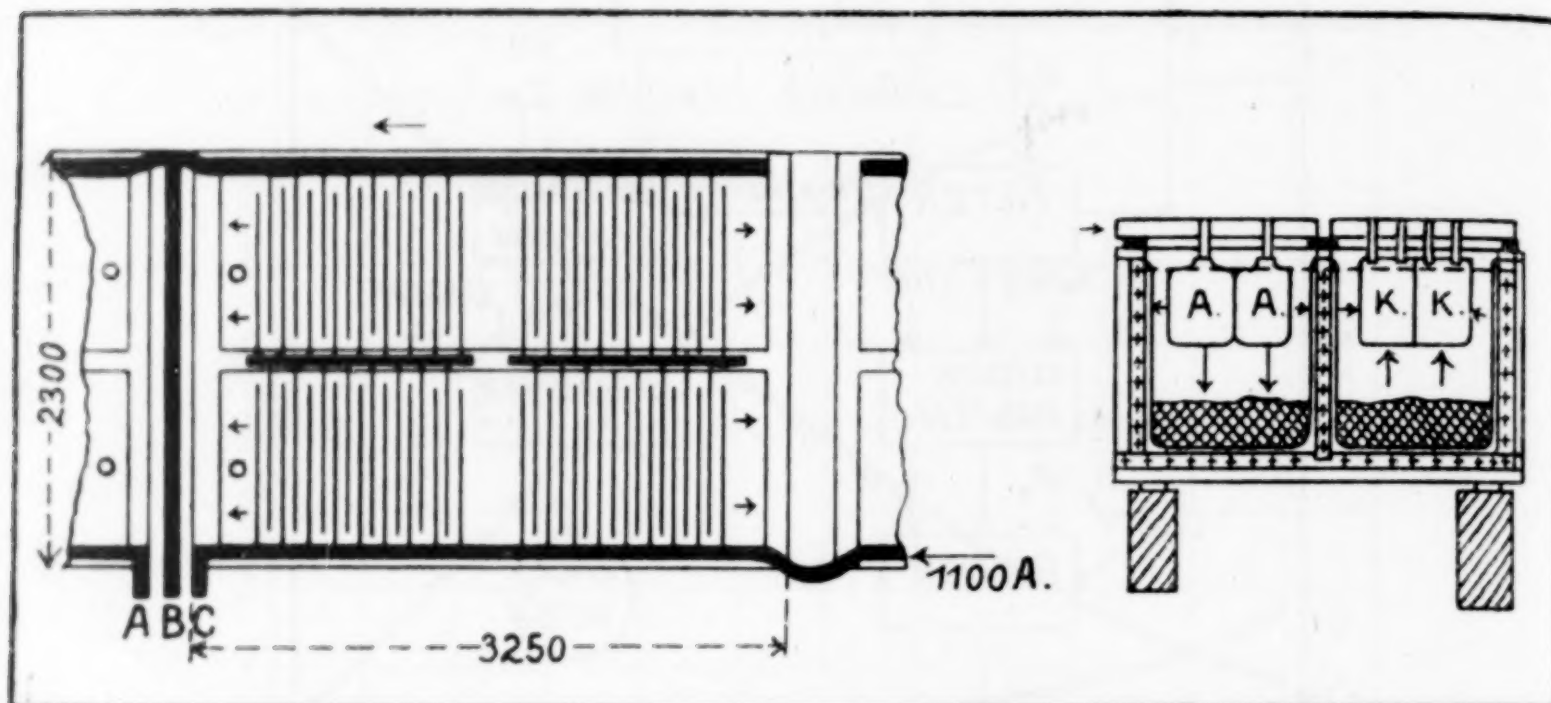


Fig. 4.

gebracht werde. Später soll gezeigt werden, wieweit das Blei selbst an dem elektrolytischen Prozeß teilhaftig war. Die übrige Apparatur, wie Wannen, Bottiche, Rohrleitungen für schwache Säure, wurde aus Blei hergestellt. Für das Heben der Flüssigkeiten wurden Zentrifugalpumpen aus säurebeständiger Bronze, teilweise mit Bleiauskleidung, erfolgreich benutzt. Die Dampfschlangen für das Eindampfen der neutralen ZnCl_2 -Lösung wurden aus Eisenrohren hergestellt, hier wären eigentlich Eisenpfannen mit direkter Ofenfeuerung besser zu empfehlen. Das fertige Produkt wurde in Eisenzisternen aufbewahrt. Sehr wichtig stellt sich die Frage mit dem Waschen des erhaltenen pulverigen Kupferniederschlags; es muß dafür gesorgt werden, daß sämtliche HCl bis auf max. 0,03 % ausgewaschen wird, sonst hat man große Verluste bei dem Oxydieren; das Waschen ist am besten

auf einem Vakuumfilter mit einer großen Oberfläche langsam unter Rühren zu bewerkstelligen.

Das Schema der Schaltung der Bäder gestaltete sich folgendermaßen (Fig. 4):

Das Bad konnte für sich allein durch die Klemmen $A B$ eingeschaltet, durch die Klemmen $B C$ ausgeschaltet werden; in der Fig. 4 sind beide Bäder, I und II, eingeschaltet gezeichnet.

Die möglichen Stromverluste sind aus den, auf dem Schema vermerkten Zeigern ersichtlich: es ist nämlich ein innerer Strom-

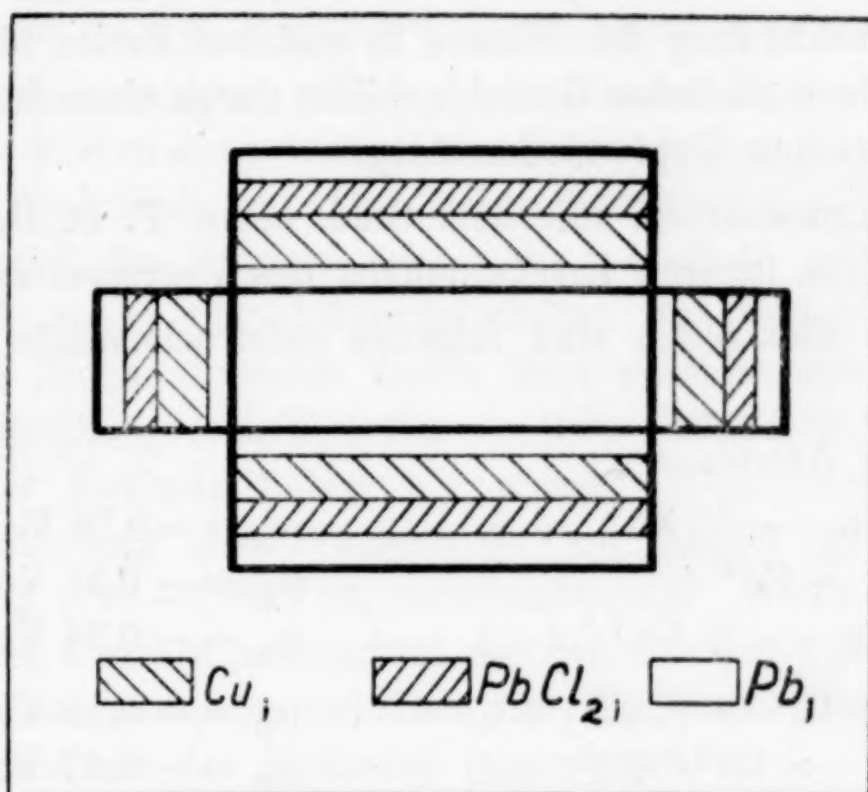


Fig. 5.

kreis möglich, welcher dazu führt, daß ein gewisser Gürtel der Bleiauskleidung der Wanne als Kathode unter Kupferabscheidung in fester kristallinischer Form (kleine Stromdichte), ein anderer, benachbarter Bleigürtel als Anode unter Bleichloridbildung und allmählicher Zersetzung des Bleies arbeitet. Diese interessante Gürtelbildung ist aus der Fig. 5 gut ersichtlich.

Der als Anode arbeitende Teil der Bleiauskleidung, etwa 120 bis 170 mm breit, wurde leicht (nach 4—6 Monaten Arbeit) zerstört und mußte periodisch erneuert werden.

Die Fig. 6 (Tafel 5) zeigt das Innere eines elektrolytischen Bades während der Arbeit.

- A — bedeutet die Messinganode (350×350 mm).
 K — bedeutet die Kupferkathode.
 E — die Elektrodenhalter.
 L — die kupferne Leitungsschiene.
 P_1 — den zu Boden gefallen pulverigen Kupferniederschlag.
 P_2 — Teile vom Kupferniederschlag, welche durch okkludierten Wasserstoff zum Schwimmen gebracht sind.
 B — die Bleiauskleidung der Wanne.
— — Der schwarze Strich deutet auf die Flüssigkeitsgrenze; unterhalb bedeutet
 C — den Bleichloridgürtel, der sich rund um die ganze Bleiauskleidung der Wanne in gleicher Breite bildet.
 N — einen ähnlichen Gürtel, gebildet durch einen festen kristallinen Kupferniederschlag.

In Zusammenarbeit mit dem Stud. chem. P. D. DANKOFF versuchten wir die inneren Erscheinungen des Prozesses zu deuten.

An den Elektroden sind folgende elektrochemische Reaktionen möglich.

Auf der Anode:

1. $\frac{1}{2} \text{Zn} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Zn}^{++} + \ominus$ ($\epsilon_H = -0,76$ Volt)
2. $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \ominus$ ($\epsilon_H = -0,51$ Volt)
3. $\frac{1}{2} \text{Cu} \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}^{++} + \ominus$ ($\epsilon_H = -0,34$ Volt)
4. $\text{Cu} + \bar{\text{Cl}} \rightarrow [\text{CuCl}] + \ominus$ ($\epsilon_H = -0,13$ Volt)
5. $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{++} + \ominus$ ($\epsilon_H = -0,17$ Volt)
6. $\text{CuCl} \rightarrow \text{Cu}^{++} + \ominus + \text{Cl}$ ($\epsilon_H = -0,55$ Volt)

Auf der Kathode:

1. $\text{H}^+ + \ominus \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2$ ($\epsilon_H = 0,19 - 0,79$ Volt)
2. $\text{Cu}^+ + \ominus \rightarrow \text{Cu}$ ($\epsilon_H = -0,51$ Volt)
3. $\frac{1}{2} \text{Cu}^{++} + \ominus \rightarrow \frac{1}{2} \text{Cu}$ ($\epsilon_H = -0,34$ Volt)
4. $\text{Cu}^{++} + \bar{\text{Cl}} + \ominus \rightarrow [\text{CuCl}]$ ($\epsilon_H = -0,55$ Volt)
5. $\text{Cu}^{++} + \ominus \rightarrow \text{Cu}^+$ ($\epsilon_H = -0,17$ Volt)
6. $\frac{1}{2} \text{Zn}^{++} + \ominus \rightarrow \frac{1}{2} \text{Zn}$ ($\epsilon_H = -0,76$ Volt)
7. $\text{CuCl} + \ominus \rightarrow \text{Cu} + \bar{\text{Cl}}$ ($\epsilon_H = -0,13$ Volt)

Die angeführten Größen der Elektrodenpotentiale haben für unsere Besprechung nur einen relativen Wert.)

Die genannten Reaktionen verteilen sich auf gewisse Perioden des Prozesses; einige sind in allen Perioden möglich, einige gelten

nur im Anfang, andere wieder verteilen sich ungeordnet in Abhängigkeit von den zurzeit herrschenden Bedingungen der Elektrolyse.

Der Prozeß selbst läßt sich in drei Perioden einteilen.

1. Die erste Periode: die Spannungsdifferenz der Elektroden schwankt zwischen 0,4 und 0,5 Volt. Auf der Anode sind die fünf ersten elektrochemischen Reaktionen möglich; vorzugsweise müssen Nr. 1 und 4 gelten, als deren Resultat Zinkionen und Kupferchlorür gebildet werden. Bei der anodischen Auflösung von Legierungen, welche feste Lösungen der Komponenten bilden, haben wir im allgemeinen eine Depression der Elektrodenpotentiale zu bemerken. Für Kupfer-Zinklegierungen sind in diesem Sinne die Messungen von PUSCHIN¹⁾ und SAUERWALD²⁾ maßgebend; ihre Zahlen zeigen, daß in den Legierungen, welche 64 und mehr Prozent Kupfer enthalten, das Elektrodenpotential des Zinks keinen Einfluß auf die anodischen Reaktionen hat: Das Elektrodenpotential solchen Messings ist demjenigen des Kupfers sehr nahe. Deshalb müssen wir vermuten, daß neben der elektrochemischen Reaktion 1. eine direkte Lösung des Zinks entweder durch kurz geschlossene Ströme oder nach der Gleichung: $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Cu} + \text{ZnCl}_2$ möglich ist.³⁾

Auf der Kathode haben wir anfangs Wasserstoffabscheidung. Die Überspannung des Wasserstoffs am Kupfer geben mehrere Autoren, von 0,19—0,79 Volt, verschieden an. Wenn wir die Zahl 0,23 Volt von CASPARI (unbeachtet der Stromdichte und der Acidität) für richtig annehmen, so verhalten sich die Elektrodenpotentiale in der ersten Periode des Prozesses folgendermaßen:

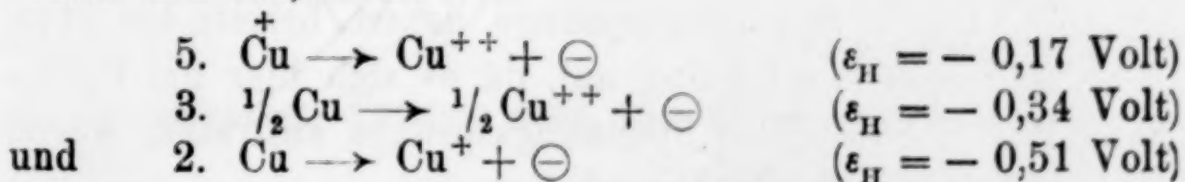
auf der Kathode $\text{H}^+ + \ominus \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}$ ($\epsilon_{\text{H}} = -0,23$ Volt),

auf der Anode $\text{Cu} + \text{Cl} \rightarrow [\text{CuCl}] + \ominus$ ($\epsilon_{\text{H}} = -0,13$ Volt),

dazu summiert sich der Spannungsverlust durch den Widerstand des Elektrolyten (1,36 Ohm pro 1 cm³ bei 25°), umgerechnet auf die entsprechende Stromdichte und Elektrodenabstand, gibt etwa 0,1 Volt.

Die Summe der Spannungsverluste ergibt also: $0,23 + 0,13 + 0,10 = 0,46$ Volt, d. h. unseren Messungen 0,40—0,50 Volt entsprechend.

Die übrigen möglichen Reaktionen an der Anode während der ersten Periode, d. h.



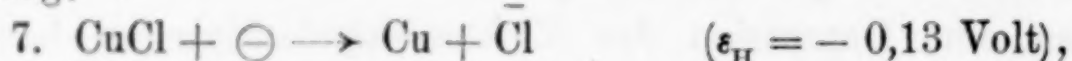
¹⁾ Z. anorg. Chem. 56 (1907), 1.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920), 243.

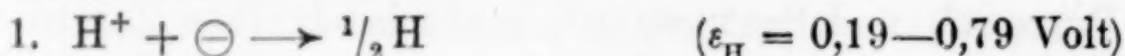
³⁾ G. D. BENGOUGH, R. M. JONES u. R. PIRRET, Journ. Inst. Met. 23 (1920), 108.

müssen für unwahrscheinlich erklärt werden, da wir keine Oxydsalzbildung bemerkt haben (Wegfall der Reaktionen 5. und 3.) und weil dadurch auch die Reaktion 2., welche ein höheres Elektrodenpotential besitzt, wegfallen muß.

2. Die zweite Periode: der anodische Prozeß ändert sich nicht, die Lösung bleibt längere Zeit über farblos und durchsichtig, woraus wir die Oxydsalzbildung verneinen können; auf der Kathode beginnt die Abscheidung des pulverartigen Niederschlages nach der Gleichung:



welche neben der Reaktion:

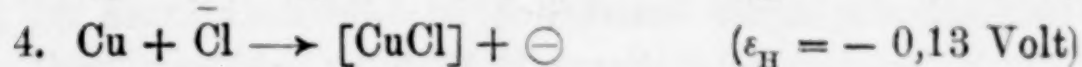
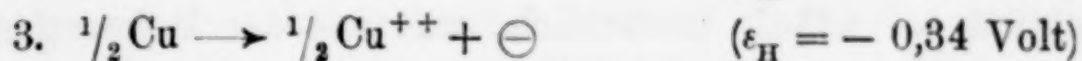


den niedrigsten Elektrodenpotentialwert aufweist. Obgleich die Konzentration des CuCl neben der Konzentration der H^+ -Ionen sehr klein ist, verläuft die Reaktion 7. bei einer hohen Rührgeschwindigkeit auch gut bei einer 0,02—0,03 n-Konzentration von Kupferchlorür. Die Spannung des Bades steigt allmählich je nach der Steigung des Widerstandes des Elektrolyten. Das Ende der zweiten Periode des Prozesses wird durch eine niedrige Salzsäurekonzentration gekennzeichnet; das auf der Anode gebildete CuCl (nach der Gleichung $\text{Cu} + \bar{\text{Cl}} \longrightarrow [\text{CuCl}] + \ominus$) kann bei einer Stromdichte von 150 A/m² und bei 2% freier Salzsäure auch bei der größten Rührgeschwindigkeit nicht genügend schnell gelöst werden. Es bildet sich nun auf der Anode eine schlecht leitende Kruste von Cu₂Cl₂, welche bei den Versuchen als eine weiße, festanliegende Schicht bemerkbar ist.

3. Hier beginnt die dritte Periode des Prozesses: die Bildung der schlechtleitenden Cu₂Cl₂-Schicht auf der Anode verursacht einen höheren Widerstand des Bades, also auch eine höhere Spannungsdifferenz der Elektroden. Bei den Versuchen im technischen Bade wurden Spannungssprünge von 1—7 Volt bemerkt, gewöhnlich trat dieser Moment bei etwa 1,0—2,0% freier Salzsäure in der Lösung ein, wenn aber die Anoden einen höheren (1,5—4%) Bleigehalt aufwiesen, traten Spannungssprünge derart bereits bei etwa 4% freier Salzsäure in der Lösung auf, da es sich hier um PbCl₂-Bildung handelte. Sobald diese Spannungssprünge auftraten, wurde das Bad ausgeschaltet und der Prozeß beendet.

Elektrochemisch wären diese Erscheinungen folgendermaßen zu deuten: durch die Bildung der Cu₂Cl₂-Schicht haben wir auf der

Anode keine metallische Oberfläche mehr und es wird die Möglichkeit folgender Reaktionen ausgeschaltet:



andererseits wird die Reaktion



möglich, welche aber durch die kleine Dissoziation des CuCl, die wieder durch die kleine Konzentration der HCl beeinflusst wird, stark begrenzt wird. Außerdem ist die Reaktion

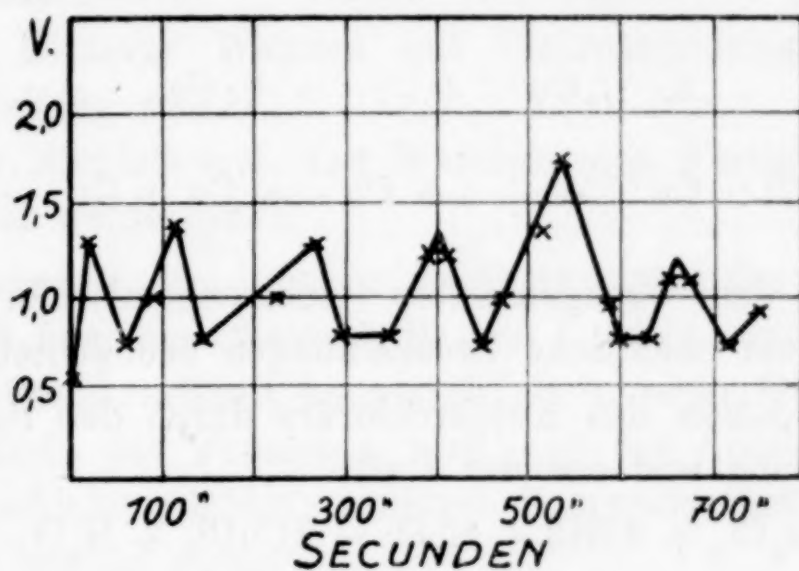
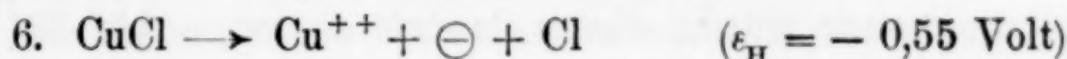


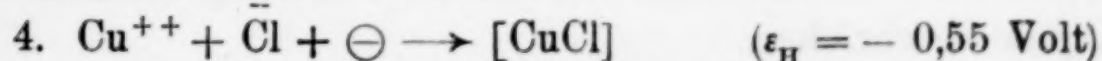
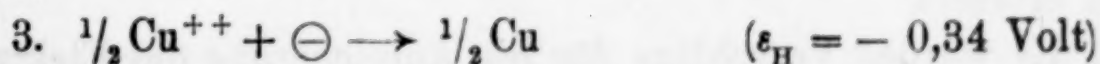
Fig. 7.

möglich, welche so lange verläuft, bis die lösende Wirkung der Salzsäure eine genügende Menge Cu^+ -Ionen schafft, welche wieder das Auftreten der Reaktion 5. bedingt.

Das Aufeinanderfolgen dieser beiden Reaktionen 5. und 6. auf der Anode und der weiter unten angegebenen Kathodenreaktionen, summiert mit dem Übergangswiderstand der Cu_2Cl_2 -Schicht, erzeugt die am Ende des Prozesses auftretenden Spannungssprünge.

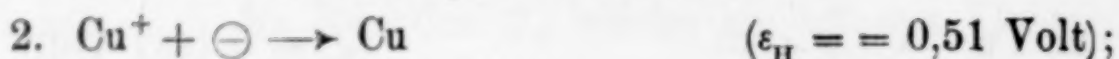
Fig. 7 charakterisiert eine solche Erscheinung, gemessen alle 30" an den Klemmen einer technischen Wanne, während einer Zeit von 11'40".

In derselben Periode sind an der Kathode folgende Reaktionen möglich:



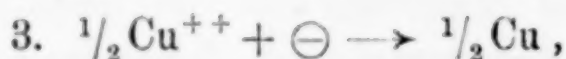


und schließlich die darauffolgende Reaktion:



die Reaktion 4. verläuft tatsächlich, was aus der Beimengung von Cu_2Cl_2 im Kathodenkupfer ersichtlich ist; die Reaktionen 3., 5. und 2. sind für wahrscheinlich, aber schädlich zu erklären, weil sie die Stromausbeute heruntersetzen.

Bei den Versuchen im kleinen konnten wir beobachten, daß aus grünen, d. h. oxydierten Lösungen, bei einer guten Rührgeschwindigkeit und einer Stromdichte von 75—100 A/m² ein guter fester Kupferniederschlag auf der Kathode bei einer Spannung von 0,25 Volt gewonnen wurde, dieses dauerte so lange, bis die Lösung bis auf 0,04% Cu ausgebeutet wurde. Wahrscheinlich sind hier die Reaktionen:



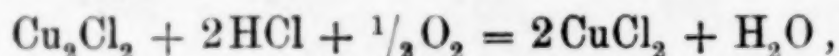
oder



gültig.

Außer all den obengenannten elektrochemischen Reaktionen sind folgende rein chemische Erscheinungen beobachtet worden:

1. die Oxydation des Kupferchlorürs durch den Sauerstoff aus der Lösung und aus der Luft:



hierdurch ist das Grünwerden des Elektrolyten bei langem Stehen ohne Strom und bei dem Pumpen saurer Lösungen erklärbar;

2. andererseits wird der Kathodenniederschlag und die Kathoden selbst nach der Gleichung: $\text{Cu} + \text{CuCl}_2 = \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ gelöst.

Die Menge der obengenannten Reaktionen und Erscheinungen erlaubt es in Fabriksbedingungen nicht, jede einzelne genauer zu untersuchen.

Vielleicht wird mancher hieraus Anregung für weitere Forschungen schöpfen.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Schwierigkeiten einer Messingelektrolyse im großen erörtert.

2. Es wurden Vorschläge für die Anreicherung des Elektrolyten mit Kupfer beschrieben.

3. Als Lösung der gestellten Fragen ist die Elektrolyse des Messings in salzsaurer Lösung vorgeschlagen worden, wobei folgendes festgestellt wurde:

- a) die Stromausbeute beträgt etwa 88% der theoretischen,
- b) der Energieaufwand etwa 0,50 kW-Std. pro Kilogramm abgeschiedenes Kupfer in Pulverform,
- c) als Nebenprodukt der Elektrolyse wird Zinkchlorid gebildet, welches als Tränkungsmedium für Eisenbahnschwellen guten Absatz hat.

4. Bei der Verwirklichung des Prozesses ist festgestellt worden, daß:

- a) Eisenbetonwannen mit Asphaltanstrich bevorzugt werden müssen,
- b) auch hölzerne Wannen mit Bleiauskleidung genug widerstandsfähig sind,
- c) große Sorgfalt auf das Waschen des Fertigproduktes verwendet werden muß.

5. Es wurden die inneren Erscheinungen des Prozesses besprochen und folgendes festgestellt:

- a) der Prozeß verläuft hauptsächlich in einer Oxydullösung,
- b) am Ende des Prozesses wird auf der Anode eine Cu_2Cl_2 -Deckschicht gebildet, wodurch Spannungssprünge entstehen,
- c) diese werden gedeutet.

Leningrad, Staatliches Kupferwerk „*Krassny Wyborgez*“ vorm. Rosenkranz, Juli 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Oktober 1926.

Die elektrometrische Titration des Bichromats mit Kaliumferrocyanid.

VON KIN'ICHI SOMEYA.

Mit einer Figur im Text.

RUBE¹⁾ schlug eine Methode zur Titerstellung des Bichromats mit Kaliumferrocyanid vor. Die wäßrige, mit Salzsäure angesäuerte und auf 150 cm³ verdünnte Lösung wird so lange mit Ferrocyan-kalium, das im Liter 40 g enthält, versetzt, bis alle Chromsäure reduziert und ein Überschuß davon vorhanden ist, der mit stark saurem Eisenchlorid auf einer Porzellanplatte erkannt wird, indem sich letzteres mit einem Tropfen der Lösung grünlich färbt. Um die augenscheinlichen Nachteile dieser Tüpfelprobe zu vermeiden, suchte der Verfasser den Endpunkt auf elektrometrischem Wege zu bestimmen, welcher sich auch leicht und scharf erkennbar erwies.

Als Material dienten $\frac{1}{60}$ Mol Kaliumbichromat und $\frac{1}{10}$ Mol Kaliumferrocyanidlösung, welche aus KAHLBAUM's reinsten Reagenzien hergestellt wurden. Die erste Lösung wurde elektrometrisch auf reines Ferroammoniumsulfat gestellt, während der Titer der letzten Lösung durch Wägung berechnet wurde, welcher auch mit dem Resultat der Permanganattitration auf elektrometrischem Wege gut übereinstimmte. Die Apparatur für die elektrometrische Titration war auch die gewöhnliche. Als Elektroden dienten ein blanker Platindraht und eine Kalomelhalbelektrode, und die Potentialänderung wurde mit einem empfindlichen Galvanometer verfolgt. 10 cm³ der Bichromatlösung wurden benutzt und mit der Ferrocyanidlösung auf gewöhnlichem Wege titriert. Die folgende Tabelle zeigt einige Beispiele der Titration.

¹⁾ RUBE, *Journ prakt. Chem.* 95 (1865), 53.

Tabelle 1.

| Angew. H ₂ O cm ³ | Zugesetzte konz. HCl cm ³ | Versuchs- temperatur ° C | Verbr. K ₄ Fe(CN) ₆ cm ³ | Bemerkung |
|--|--|--------------------------------|---|------------------------------|
| 45 | 5 | 30 | 10,25 | Potentialsprung nicht gut |
| 48 | 2 | 40 | 10,35 | " |
| 45 | 5 | 40 | 10,03 | Potentialsprung gut |
| 45 | 5 | 40 | 10,02 | " |
| 45 | 5 | 50 | 10,01 | " |
| 45 | 5 | 60 | 9,98 | " |
| 45 | 5 | 60 | 10,05 | " |
| 45 | 5 | 60 | 10,04 | " |
| 45 | 5 | 70 | 9,85 | " |
| 45 | 5 | 70 | 9,95 | " |
| 45 | 5 | 70 | 9,87 | " |
| 45 | 5 | 80 | 9,85 | " |
| 40 | 10 | 50 | 9,90 | " |
| 50 | 20 | 40 | 9,95 | " |
| 30 | 20 | 40 | 9,70 | " |
| 30 | 20 | 40 | 9,65 | " |

Angew. K₂Cr₂O₇-Lösung 10,00 cm³. K₄Fe(CN)₆-Lösung, Theorie, 10,00 cm³

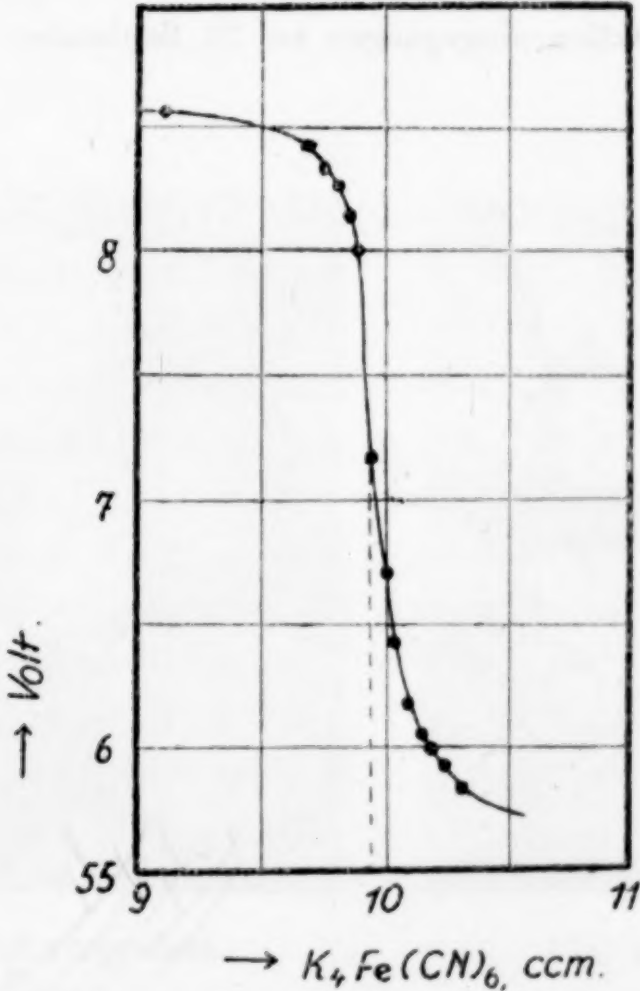


Fig. 1.

Die Tabelle zeigt, daß die Temperatur für einen raschen Verlauf der Reaktion höher als 30° C sein muß, während über 70° C

hinaus eine Zersetzung von Bichromat mit Salzsäure auftritt, welches das Kleinerwerden des Ferrocyanidtiters verursacht. Die beste Temperatur ist daher 40—65°C. Der Gehalt an konzentrierter Salzsäure muß zwischen 5—10 cm³ auf 60 cm³ des Gesamtvolums liegen. Unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen wird ein scharfer Potentialabfall von etwa 250 Millivolt erhalten. Die vorstehende Figur 1 zeigt eine typische Titrationskurve bei dem Endpunkt.

Die genaue Titration auf umgekehrtem Wege erwies sich dem Verfasser als unmöglich.

Zum Schluß möchte Verfasser Herrn Direktor Prof. Dr. K. HONDA, der dieser Untersuchung viel Interesse entgegengebracht hat, und Herrn K. YAMAGATA für seine eifrige Unterstützung bei diesen Versuchen seinen herzlichsten Dank aussprechen.

Sendai (Japan), *Laboratory of Chemical Analysis, Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Imperial University,*
27. August 1926.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. September 1926.

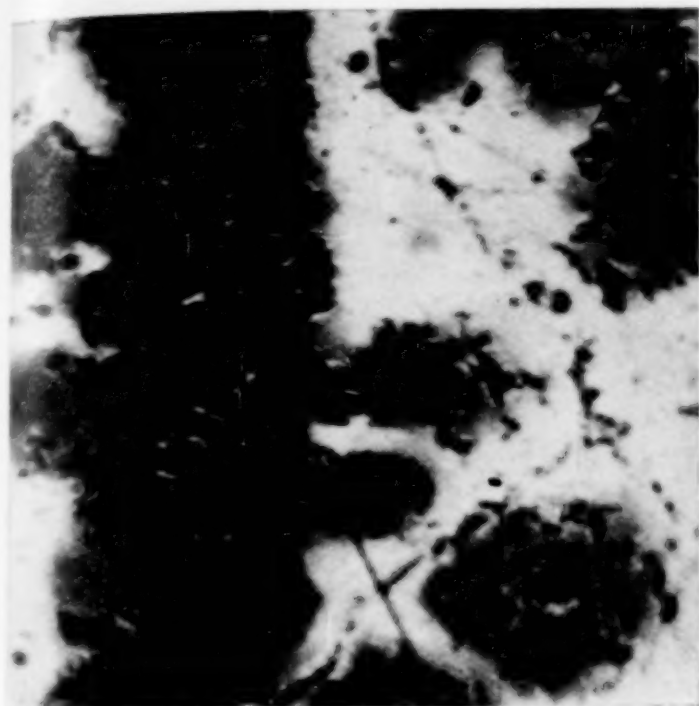


Fig. 1. 450 mal vergrößert.
Chlorwasser.
Cu 35%, Mn 65%.
10 Stunden bei 850° getempert,
langsam abgekühlt.



Fig. 2. 90 mal vergrößert. $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
Unten: Ursprüngliches Mn-Korn.
Oben: Urspr. Mischkristall Zn 60%, Mn 40%.
Mitte: Neugebildete Kristallart.
3 Stunden bei 750° getempert, abgeschreckt.

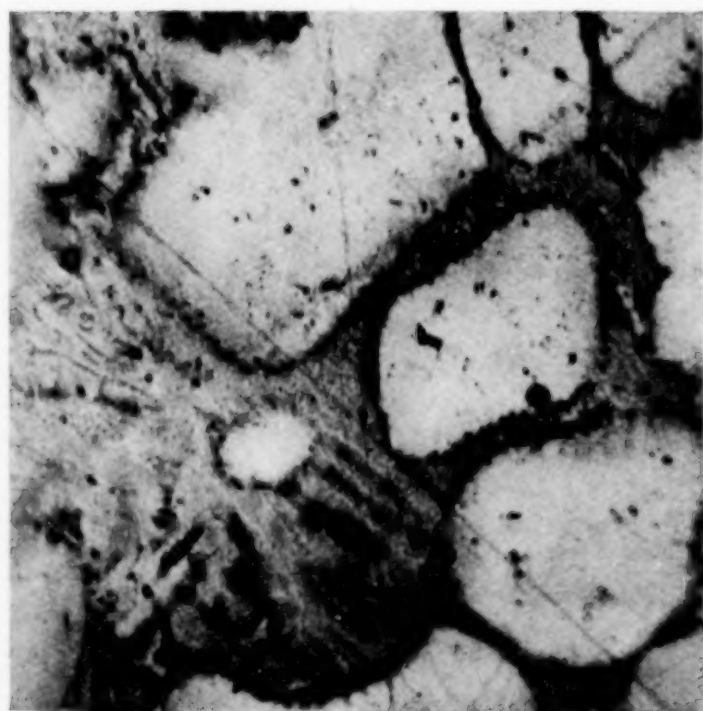


Fig. 3. 190 mal vergrößert.
 $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$.
Cu 58,3%, Zn 10,7%, Mn 31,0%.
Gewöhnliche Abkühlung.



Fig. 4. 190 mal vergrößert.
 $\text{CuCl}_2 + \text{NH}_3$.
Cu 58,0%, Zn 19,2%, Mn 22,8%.
8 Stunden bei 750° getempert,
abgeschreckt.

OTTO HEUSLER

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



Very faint, illegible text spanning the width of the page, likely bleed-through from the reverse side.



Very faint, illegible text at the bottom of the page, continuing from the reverse side.

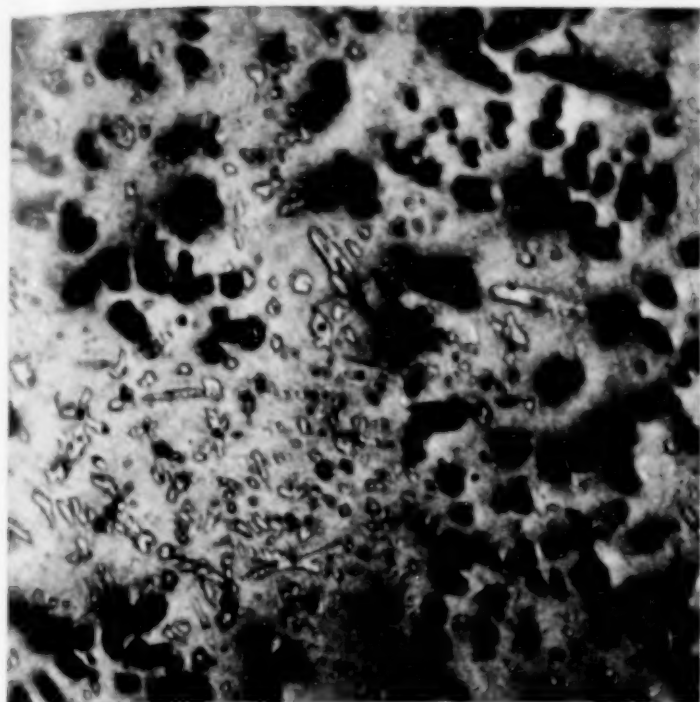


Fig. 5. 90mal vergrößert.

$\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$.

Cu 51,8%, Zn 7,2%,
Mn 41,0%.

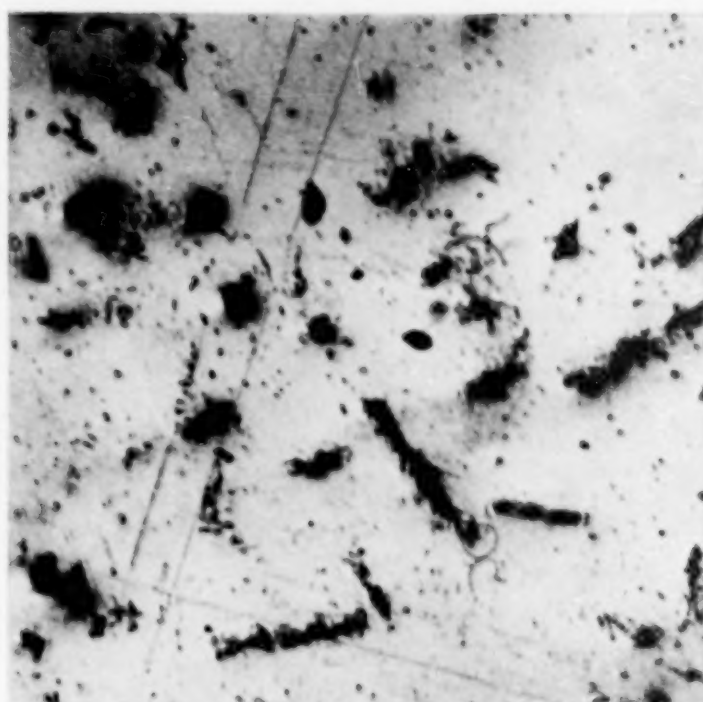


Fig. 6. 90mal vergrößert.

$\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$.

Cu 51,8%, Zn 7,2%, Mn 41,0%.
60 Stunden bei 800° getempert,
langsam gekühlt.



Fig. 7. 190mal vergrößert.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Cu 26,3%, Zn 63,9%, Mn 9,8%.
Langsam gekühlt.

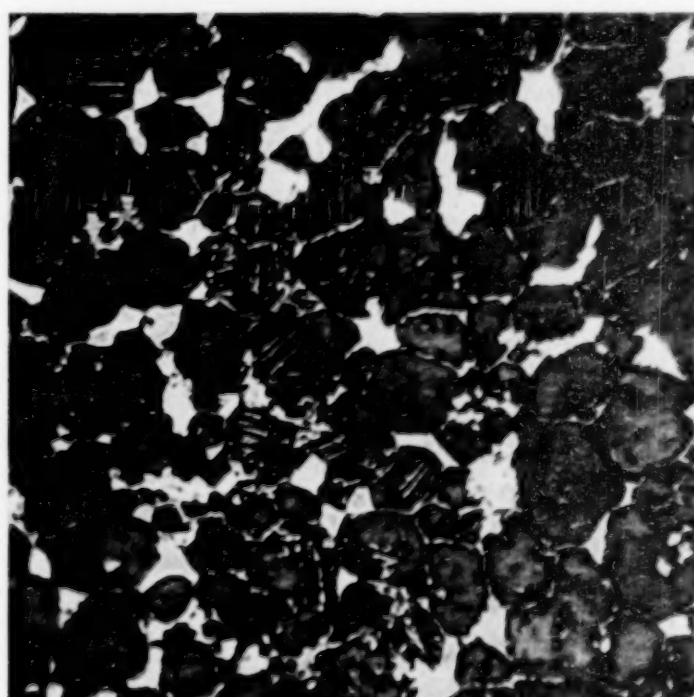


Fig. 8. 190mal vergrößert.

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Cu 21,1%, Zn 62,8%, Mn 16,1%.
12 Stunden bei 340° getempert.

OTTO HEUSLER

Verlag von Leopold Voss in Leipzig

1847

1. The first of the year was a very cold one, and the weather was very disagreeable. The snow was very deep, and the wind was very strong. The people were very much distressed, and the cattle were very much starved.

2. The second of the year was a very warm one, and the weather was very pleasant. The snow was very shallow, and the wind was very light. The people were very much pleased, and the cattle were very much fattened.

3. The third of the year was a very cold one, and the weather was very disagreeable. The snow was very deep, and the wind was very strong. The people were very much distressed, and the cattle were very much starved.

4. The fourth of the year was a very warm one, and the weather was very pleasant. The snow was very shallow, and the wind was very light. The people were very much pleased, and the cattle were very much fattened.

5. The fifth of the year was a very cold one, and the weather was very disagreeable. The snow was very deep, and the wind was very strong. The people were very much distressed, and the cattle were very much starved.

6. The sixth of the year was a very warm one, and the weather was very pleasant. The snow was very shallow, and the wind was very light. The people were very much pleased, and the cattle were very much fattened.

7. The seventh of the year was a very cold one, and the weather was very disagreeable. The snow was very deep, and the wind was very strong. The people were very much distressed, and the cattle were very much starved.

8. The eighth of the year was a very warm one, and the weather was very pleasant. The snow was very shallow, and the wind was very light. The people were very much pleased, and the cattle were very much fattened.

9. The ninth of the year was a very cold one, and the weather was very disagreeable. The snow was very deep, and the wind was very strong. The people were very much distressed, and the cattle were very much starved.

10. The tenth of the year was a very warm one, and the weather was very pleasant. The snow was very shallow, and the wind was very light. The people were very much pleased, and the cattle were very much fattened.

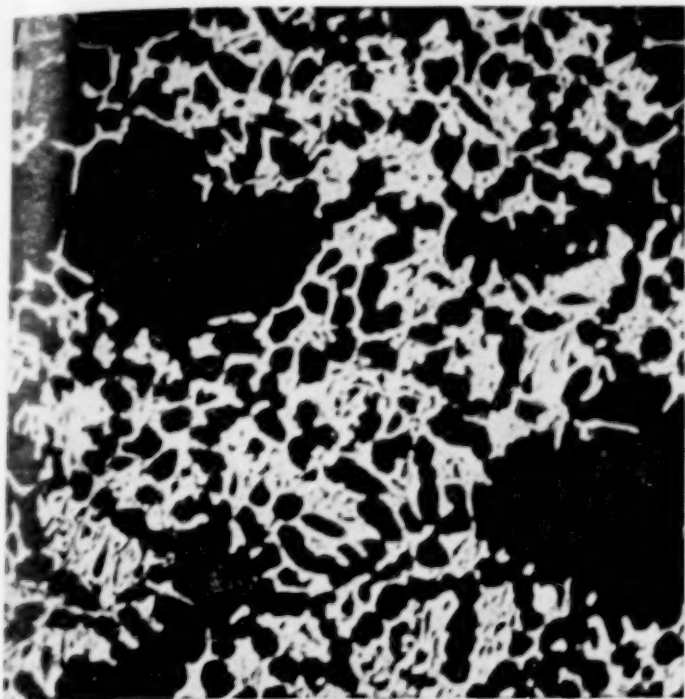


Fig. 9. 90 mal vergrößert.
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
 Cu 20,4%, Zn 71,7%, Mn 7,9%.
 Langsam gekühlt.

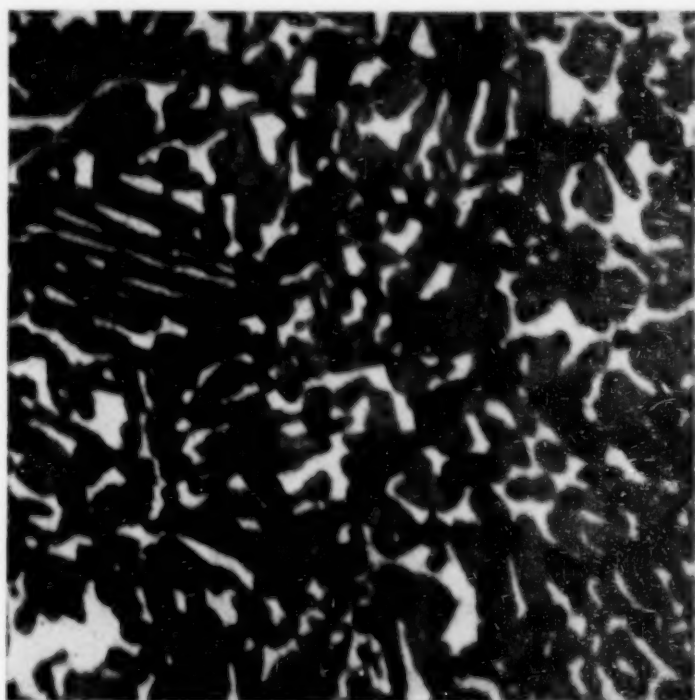


Fig. 10. 450 mal vergrößert.
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
 Cu 37,8%, Zn 33,5%, Mn 28,7%.
 12 Stunden bei 340° getempert.



Fig. 11. 190 mal vergrößert.
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
 Cu 41,9%, Zn 42,0%, Mn 16,1%.
 12 Stunden bei 340° getempert.

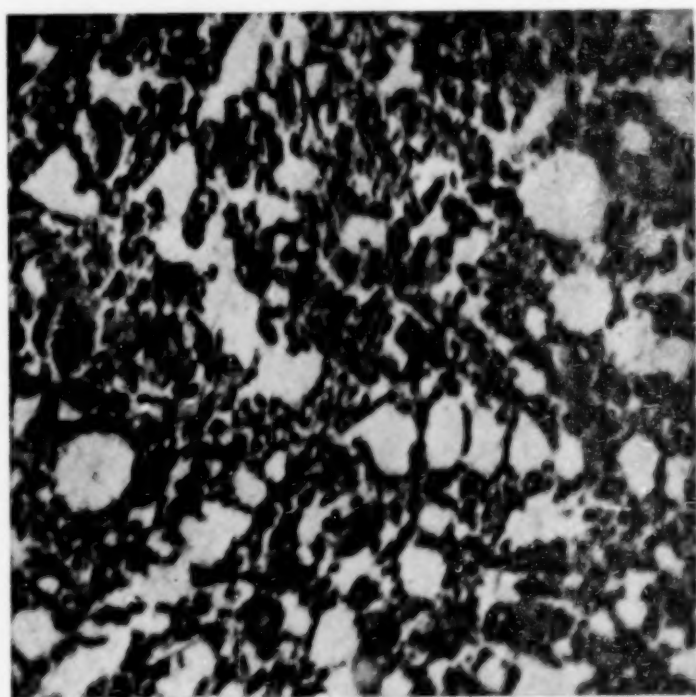


Fig. 12. 450 mal vergrößert.
 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.
 Cu 38,2%, Zn 47,3%, Mn 14,3%.
 12 Stunden bei 340° getempert.



Faint, illegible text block in the middle-left section.

Faint, illegible text block in the middle-right section.



Faint, illegible text block in the bottom-left section.

Faint, illegible text block in the bottom-right section.



Fig. 2. Röstprodukt des Magnetits nach $\frac{1}{2}$ stündiger Röstung bei 900° . Vergr. $\times 155$

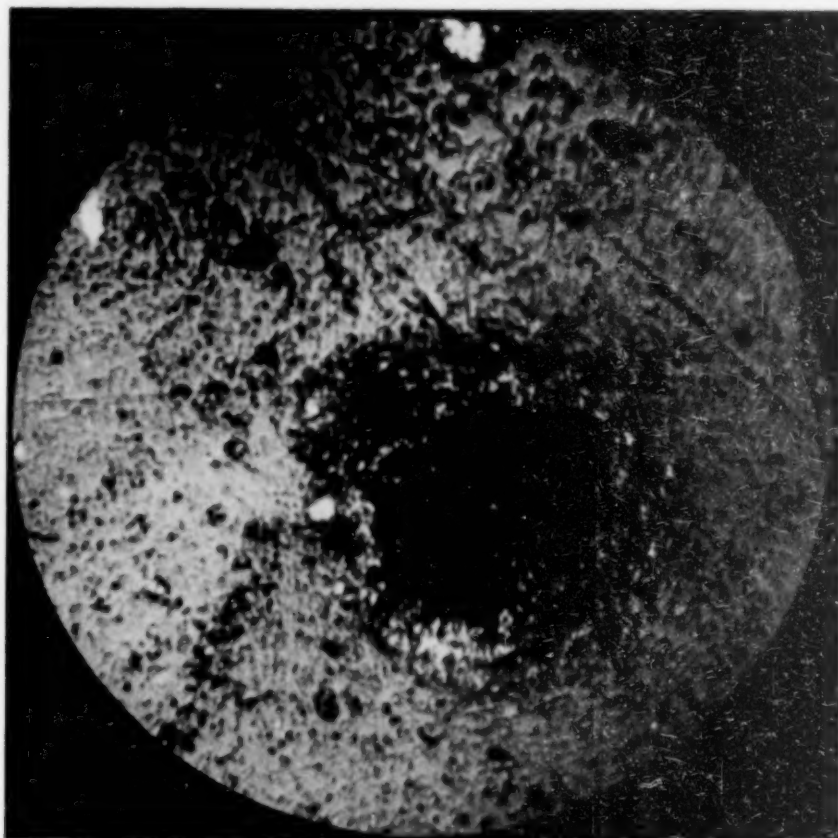


Fig. 3. Röstprodukt des Magnetits nach 15stündiger Röstung bei 900° . Vergr. $\times 155$

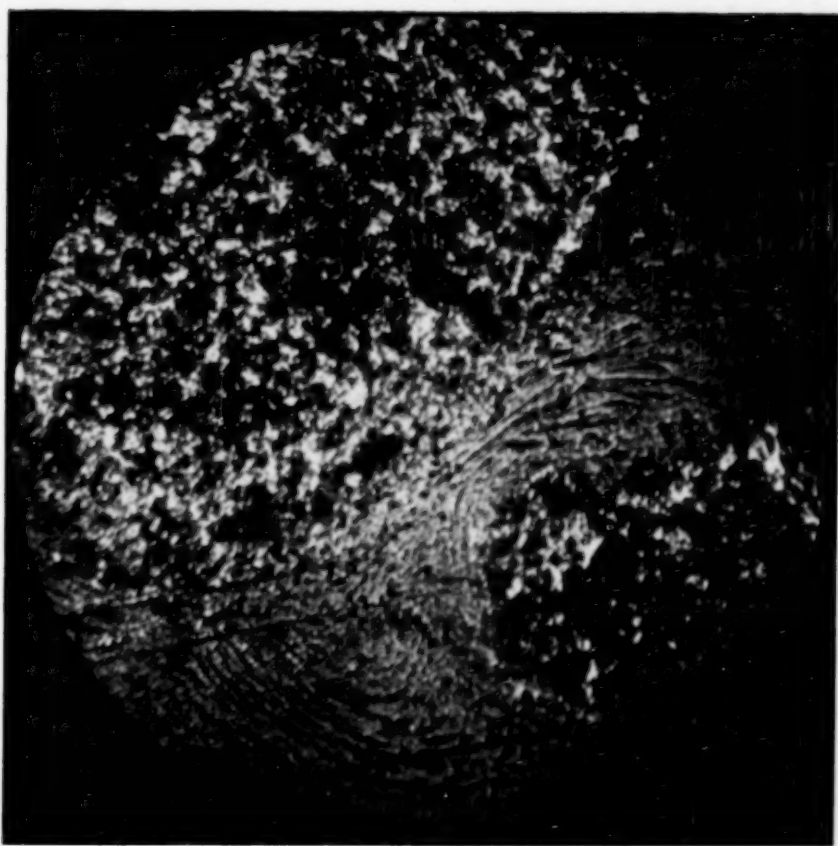


Fig. 4. Röstprodukt des Magnetits nach 120stündiger Röstung bei 900° . Vergr. $\times 155$

ERICH GREULICH

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



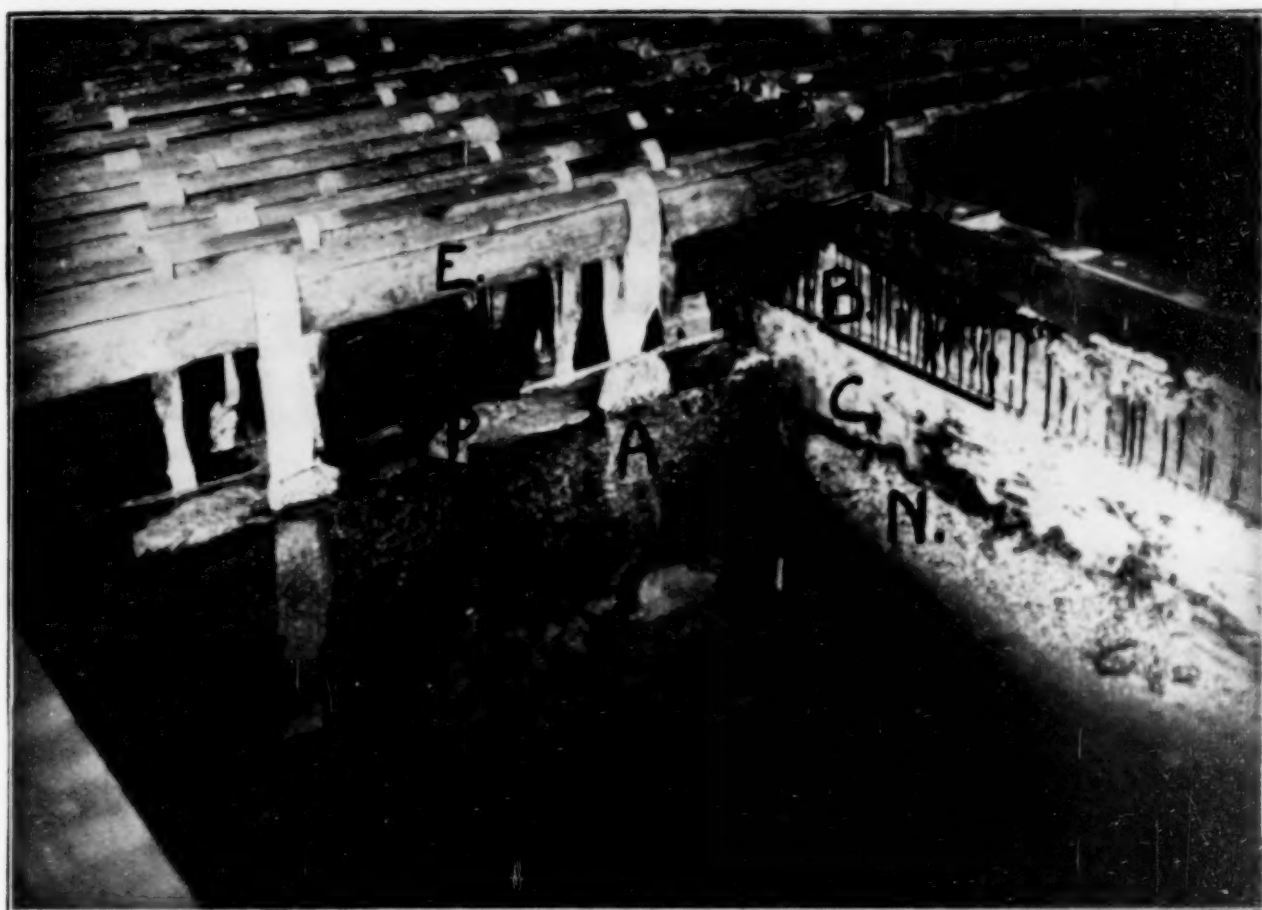


Fig. 6.

W. W. STENDER

Verlag von Leopold Voss in Leipzig